

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO DESENVOLVIMENTO DE
PROCESSOS QUÍMICOS**

**DETERMINAÇÃO DE DADOS DE EQUILÍBRIO
LÍQUIDO-VAPOR E MODELAGEM
TERMODINÂMICA DE SISTEMAS CONTENDO
ÁLCOOL ALÍLICO**

Autor: Luiz Alberto Falcon de Castro

Orientador: Prof. Dr. Saul Gonçalves d'Ávila

Dissertação submetida à Comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Campinas -SP - Brasil
Junho 1996

ORIGEM: _____
 N.º CHAMADA: T/UNICAMP
 C293d
 V. _____ E. _____
 1. 28.876
 2. 667.196
 C ☐ D ☒
 PREÇO: R\$ 11,00
 DATA: 30/10/96
 N.º CPD: _____

CM-00093698-5

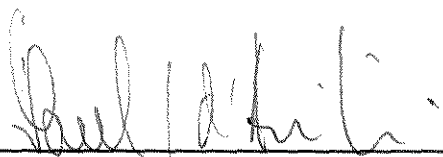
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
 BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

C293d Castro, Luiz Alberto Falcon de
 Determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor e
 modelagem termodinâmica de sistemas contendo álcool
 alílico / Luiz Alberto Falcon de Castro.--Campinas, SP:
 [s.n.], 1996.

Orientador: Saul Gonçalves d'Ávila.
 Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
 Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Equilíbrio líquido-vapor. 2. Termodinâmica. 3.
 Álcool. I. d'Ávila, Saul Gonçalves. II. Universidade
 Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química.
 III. Título.

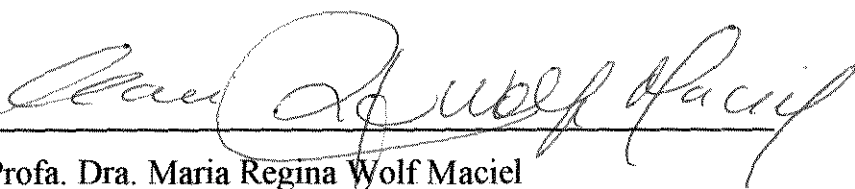
Dissertação defendida e aprovada em 14 de junho de 1996 pela banca examinadora
constituída por :



Prof. Dr. Saul Gonçalves d'Ávila

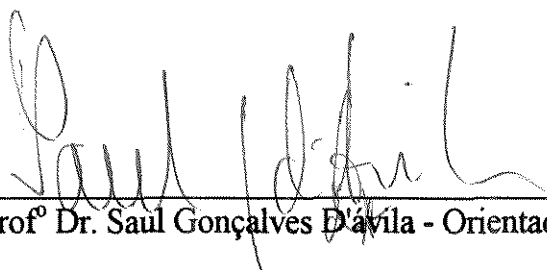


Dr. Carlos Eduardo Calmanovici



Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel

Esta versão corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida por Luiz Alberto Falcon de Castro, e aprovada pela Banca Examinadora em 14 de junho de 1996.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Saul Gonçalves D'Avila', is written over a horizontal line.

Profº Dr. Saul Gonçalves D'Avila - Orientador



EU ACHO QUE OS ADULTOS
SIMPLEMENTE *AGEM* COMO SE
SOUBESSEM O QUE ESTÃO
FAZENDO.



AGRADECIMENTOS :

Ao professor doutor Saul Gonçalves d'Ávila por sua valiosa colaboração e orientação, nesse trabalho e na compreensão do papel da pesquisa científica aplicada.

À Gerência de Tecnologia da COPENE, nas figuras de Fernando Lyra e Celestino Garcia pelo apoio fornecido ao desenvolvimento do trabalho.

Aos meus colegas da COPENE, especialmente Luis Pontes e Williane Carneiro, pelo apoio e incentivo, e Eziquiel e Grimaldo cuja dedicação e colaboração foram imprescindíveis para a execução do longo trabalho experimental, e em especial a Gilberto cujas sugestões e persistência durante o trabalho com a célula de equilíbrio foram muito importantes.

Ao serviço de documentação, na figura de Gismália pelas pesquisas bibliográficas nos bancos de dados internacionais.

A Ivan e Maurício do suporte de informática da Origin C&P pela colaboração na impressão das inúmeras provas do trabalho de tese, até sua versão final.

Aos meus pais Luiz e Sônia pelo incentivo durante a realização desse trabalho, e durante todo meu desenvolvimento profissional.

A minha esposa Clarissa pelo incentivo e, principalmente, pela compreensão durante o período de desenvolvimento do trabalho.

À todos aqueles que, de algum modo, contribuíram para a realização desse trabalho.

RESUMO	V
ABSTRACT	VI
ÍNDICE DE FIGURAS	VII
ÍNDICE DE TABELAS	VIII
NOMECLATURA	X
I - INTRODUÇÃO	1
II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
II.1 - METODO UNIFAC	5
II.2 - MISTURAS CONTENDO ÁLCOOL ALÍLICO	8
III - EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR	9
III.1 - MODELOS DA FASE LÍQUIDA	11
III.2 - MÉTODO UNIFAC	13
III.3 - CONSISTÊNCIA TERMODINÂMICA	18
III.4 - DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS	21
IV - MÉTODO E MEDIDAS EXPERIMENTAIS	24
IV.1 - INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL E OPERAÇÃO	25
IV.2 - TESTE DA APARELHAGEM	28
IV.3 - MEDIDAS COM SISTEMAS CONTENDO ÁLCOOL ALÍLICO	35
V - INTERPRETAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	45
V.1 - TESTE DE CONSISTÊNCIA TERMODINÂMICA	45
V.2 - PARÂMETROS UNIFAC	54
V.3 - PARÂMETROS UNQUAC	70
VI - TESTE NA SIMULAÇÃO DE UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO	73
VII - CONCLUSÕES E SUGESTÕES	76
VII.1 - CONCLUSÕES	76
VII.2 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	77
BIBLIOGRAFIA	78
APÊNDICE A	83
APÊNDICE B	85
APÊNDICE C	86
APÊNDICE D	87
APÊNDICE E	88

RESUMO

O equilíbrio líquido-vapor dos binários álcool alílico/acetonitrila, álcool alílico/acetona e álcool alílico/n-hexano foram estudados a partir de dados de equilíbrio determinados na faixa de temperatura de 40 a 80 °C.

Os dados de equilíbrio líquido-vapor foram obtidos em uma célula de equilíbrio isobárica de circulação do tipo ebuliômetro, disponível comercialmente, fornecendo dados TPXY. Para o binário álcool alílico/acetonitrila foram levantadas duas curvas experimentais para cobrir a faixa de temperatura de interesse, e para os binários álcool alílico/acetona e álcool alílico/nhexano foram levantadas uma curva para cada um.

Foram feitas modificações no ebuliômetro comercial, reduzindo possibilidades de vazamento e melhorando a precisão das medições, a fim de que, o sistema montado, fosse capaz de fornecer medidas de qualidade.

Os dados foram comparados com os valores preditos pelo método UNIFAC e suas modificações, sendo os melhores resultados obtidos pela modificação de Dortmund, e foram feitas regressões para encontrar parâmetros do modelo UNIQUAC.

O modelo UNIQUAC com seus parâmetros regredidos foi utilizado para a simulação de uma coluna de separação com os compostos envolvidos mais água, e seus resultados comparados com os dados reais e com a predição pelo modelo UNIFAC e modificações, quando se confirmou a melhor predição obtida pela modificação de Dortmund.

ABSTRACT

Vapor-liquid equilibrium measurements for the mixture of allyl alcohol/acetonitrile, allyl alcohol/acetone and allyl alcohol/nhexane at the temperature range between 40 and 80 °C.

The experimental data points were obtained on a Ebulliometer, in the TPXY form. Two curves were measured for the allyl alcohol/ acetonitrile mixture, in order to cover all the temperature range, and one curve was obtained for each of the allyl alcohol/acetone and allyl alcohol/nhexane mixtures.

The Ebulliometer was modified, reducing spill points and improving the measurement precision, so that the data could be obtained with the necessary quality.

The VLE data were compared with the prediction made by the UNIFAC method and its modifications, and regressions were made to find UNIQUAC new parameters that fit best the experimental points. The best results were obtained by the Dortmund modification of the UNIFAC method.

The UNIQUAC model with its regressed parameters was used in the simulation of a destilation column with a allyl alcohol, acetonitrile, acetone and water mixture, and the results were compared with real plant data and the UNIFAC prediction, that confirmed the best prediction obtained by the Dortmund modification..

ÍNDICE DE FIGURAS

IV.1 - Método de circulação	24
IV.2 - Esquema do ebuliômetro	25
IV.3 - Desenho esquemático da aparelhagem utilizada	27
IV.4 - Espalhamento dos desvios em y do ciclohexano x n-heptano	32
IV.5 - Dados XY do ciclohexano x n-heptano à 760 mmHg	33
IV.6 - Dados TXY do ciclohexano x n-heptano à 760 mmHg	34
IV.7 - Dados TXY da acetonitrila x álcool alílico à 760 mmHg	38
IV.8 - Dados TXY da acetonitrila x álcool alílico à 232,58 mmHg	40
IV.9 - Dados TXY da acetona x álcool alílico à 760 mmHg	42
IV.10 - Dados TXY do álcool alílico x n-hexano à 375,12 mmHg	44
V.1 - Desvios dos dados da acetonitrila x álcool alílico à 760 mmHg	47
V.2 - Desvios dos dados da acetonitrila x álcool alílico à 232,58 mmHg	49
V.3 - Desvios dos dados da acetona x álcool alílico à 760 mmHg	51
V.4 - Desvios dos dados do álcool alílico x n-hexano à 375,12 mmHg	53
V.5 - Dados XY da acetonitrila x álcool alílico à 760 mmHg	55
V.6 - Dados TXY da acetonitrila x álcool alílico à 760 mmHg	57
V.7 - Dados XY da acetonitrila x álcool alílico à 232,58 mmHg	59
V.8 - Dados TXY da acetonitrila x álcool alílico à 232,58 mmHg	61
V.9 - Dados XY da acetona x álcool alílico à 760 mmHg	63
V.10 - Dados TXY da acetona x álcool alílico à 760 mmHg	65
V.11 - Dados XY de álcool alílico x n-hexano à 375,12 mmHg	67
V.12 - Dados TXY de álcool alílico x n-hexano à 375,12 mmHg	69
A.1 - Espalhamento dos desvios em y do ciclohexano x nheptano	84
E.1 - Espalhamento dos desvios em y do Álcool alílico x Acetona (Danciu)	89
E.2 - Espalhamento dos desvios em y do Álcool alílico x Acetona (Byk)	91
E.3 - Espalhamento dos desvios em y do Álcool alílico x Acetona (Gilburd)	93

ÍNDICE DE TABELAS

II.1 - Número de publicações que referenciam o método UNIFAC	7
III.1 - Conteúdo do Dortmund Data Bank (DDB)	15
III.2 - Identificação dos grupos e sub-grupos presentes	16
III.3 - Grupos presentes nos compostos de interesse	16
III.4 - Parâmetros R_k e Q_k	16
III.5 - Parâmetros binários a_{nm} do modelo UNIFAC original	17
III.6 - Parâmetros binários a_{nm} da Mod. Gmehling	17
III.7 - Parâmetros binários b_{nm} da Mod. Gmehling	17
III.8 - Parâmetros binários c_{nm} da Mod. Gmehling	17
III.9 - Parâmetros binários a_{nm} da Mod. Fredenslund	18
III.10 - Parâmetros binários b_{nm} da Mod. Fredenslund	18
III.11 - Parâmetros binários c_{nm} da Mod. Fredenslund	18
III.12 - Expressões para os polinômios de Legendre e expansão de Redlich-Kister	21
IV.1 - Comparação dos dados obtidos para o etanol	29
IV.2 - Comparação dos dados da acetona	30
IV.3 - Dados obtidos em laboratório para o ciclohexano x n-heptano	31
IV.4 - Constantes de Antoine para compostos envolvidos	35
IV.5 - Dados de pressão de vapor do álcool alílico	35
IV.6 - Dados de pressão de vapor da acetonitrila	36
IV.7 - Dados de pressão de vapor do n-hexano	36
IV.8 - Dados do binário acetonitrila x álcool alílico na pressão de 760 mmHg	37
IV.9 - Dados do binário acetonitrila x álcool alílico na pressão de 232,58 mmHg	39
IV.10 - Dados do binário acetona x álcool alílico na pressão de 760 mmHgq	41
IV.11 - Dados do binário álcool alílico x n-hexano na pressão de 375,12 mmHg	43
V.1 - Resultados dos testes de consistência termodinâmica	45
V.2 - Desvios dos dados de acetonitrila x álcool alílico à 760 mmHg	46
V.3 - Desvios dos dados de acetonitrila x álcool alílico à 232,58 mmHg	48
V.4 - Desvios dos dados de acetona x álcool alílico à 760 mmHg	50
V.5 - Desvios dos dados de álcool alílico x n-hexano à 375,12 mmHg	52
V.6 - Dados XY da acetonitrila x álcool alílico à 760 mmHg	54
V.7 - Dados TX da acetonitrila x álcool alílico à 760 mmHg	56
V.8 - Dados XY da acetonitrila x álcool alílico à 232,58 mmHg	58
V.9 - Dados TX da acetonitrila x álcool alílico à 232,58 mmHg	60
V.10 - Dados XY da acetona x álcool alílico à 760 mmHg	62
V.11 - Dados TX da acetona x álcool alílico à 760 mmHg	64
V.12 - Dados XY do álcool alílico x n-hexano à 375,12 mmHg	66
V.13 - Dados TX do álcool alílico x n-hexano à 375,12 mmHg	68
V.14 - Parâmetros UNIQUAC regredidos	70
V.15 - Desvios para acetonitrila x álcool alílico à 760 mmHg	71

V.16 - Desvios para acetonitrila x álcool alílico à 232,58 mmHg	71
V.17 - Desvios para acetona x álcool alílico à 760 mmHg	72
V.18 - Desvios para álcool alílico x n-hexano à 375,12 mmHg	72
VI.1 - Parâmetros utilizados na simulação	73
VI.2 - Dados reais da coluna simulada	74
VI.3 - Resultados da simulação	74
A.1 - Dados de Black para o ciclohexano x nheptano	83
B.1 - Propriedades dos componentes puros	85
D.1 - Parâmetros dos métodos cromatográficos dos diversos binários	87
E.1 - Dados de Danciu para o Álcool alílico x Acetona	88
E.2 - Dados de Byk para o Álcool alílico x Acetona	90
E.3 - Dados de Gilburd para o Álcool alílico x Acetona	92

NOMECLATURA

a - parâmetro de interação binária
b - parâmetro de interação binária
c - parâmetro de interação binária
C - Celsius
ELV - equilíbrio líquido-vapor
ELL - equilíbrio líquido líquido
exp - exponencial
f - fugacidade
G - energia livre de Gibbs
H - entalpia
K - graus Kelvin
mmHg - milímetros de mercúrio
M - número de grupos na molécula
n - número de moles
N - número de componentes
P - pressão
q - área superficial molar
Q (com subscrito) - contribuição para área de van der Waals
r - volume superficial molar
R - constante dos gases ideais
R (com subscrito) - contribuição para volume de van der Waals
S - entropia
t, T - temperatura
U - energia interna
V - volume
x - fração molar da fase líquida
y - fração molar da fase vapor

SOBRESCRITOS

C - combinatorial
calc - calculado
E - excedente
exp - experimental
o - estado padrão
L - fase líquida
R - residual
s - no estado saturado
t - total
V - fase vapor
 ∞ - a diluição infinita

SUBSCRITOS

1 - componente 1
2 - componente 2
ACN - acetonitrila
CC6 - ciclohexano
i - espécie
j - espécie
k - espécie
m - espécie
n - espécie
o - estado padrão
T - totais

LETRAS GREGAS

α - estado de equilíbrio
 β - estado de equilíbrio
 Δ - diferença
 σ - variância
 Φ - coeficiente de fugacidade
 γ - coeficiente de atividade
 μ - potencial químico
 ν - número de ocorrências do grupo na molécula

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A técnica de simulação de processos industriais vem sendo utilizada na Gerência de Tecnologia da COPENE para otimizar o aproveitamento energético das unidades industriais, melhorar a qualidade dos produtos, prever os efeitos de mudanças na carga das unidades e resolver problemas operacionais de plantas existentes.

Entre os vários processos existentes, destaca-se a produção de isopreno (2-metil-1,3-butadieno) que utiliza como matéria-prima uma corrente rica em hidrocarbonetos C_5 proveniente da retirada lateral de uma coluna da unidade de desidrogenação de gasolina de pirólise. Essa corrente é alimentada a um reator que dimeriza o ciclopentadieno a dicitopentadieno, passando em seguida por uma sequência de separações, envolvendo colunas de destilação, de destilação extrativa e de extração líquido-líquido.

A etapa mais crítica do processo é a separação do isopreno dos demais compostos C_5 em duas colunas de destilação extrativa onde o solvente, acetonitrila, é seletivo em relação ao isopreno. A eficácia do solvente depende da quantidade de água, acetona e álcool alílico presentes.

O isopreno é produzido com uma pureza de 99,95%, de acordo com as exigências de mercado, e possui diversas aplicações como na produção de borracha SIS (estireno-isopreno-estireno). Todo isopreno produzido pela empresa é exportado, concorrendo diretamente inclusive com a JSR (Japan Synthetic Rubber), detentora da tecnologia comprada pela COPENE.

A modelagem termodinâmica do processo para fins de simulação foi realizada recentemente na COPENE (Carneiro et al., 1994) utilizando o modelo UNIQUAC, porém sem considerar o álcool alílico, devido a falta de dados de equilíbrio que fornecessem parâmetros confiáveis.

Com o crescente desenvolvimento de métodos de predição de dados de equilíbrio de fases, a utilização do método UNIFAC (Fredenslund et al., 1977, 5ª revisão de Hansen et al., 1991) de predição de coeficientes de atividade por contribuição de grupos vem se tornando freqüente na simulação de processos industriais (Torres-Marchal e Cantalino, 1986). A aplicação do método UNIFAC original à geração de dados de equilíbrios de fase para uso na simulação do processo de produção de isopreno, no entanto, se revelou limitada devido a inadequação dos seus parâmetros à representação do equilíbrio ao longo de toda faixa de temperatura normalmente encontrada nas unidades do processo.

Além disso a representação do parâmetro de grupo OH no álcool alílico não é satisfatória no UNIFAC original, provavelmente devido a falta de dados de equilíbrio de binários com álcoois insaturados em ampla faixa de temperatura.

Recentemente foram propostas modificações no modelo UNIFAC para incluir uma dependência com a temperatura dos parâmetros energéticos dos grupos (Gmehling e Weidlich, 1987 e 1993, e Larsen et al., 1987), com melhorias significativas na predição do equilíbrio.

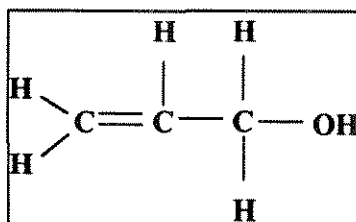
Em geral, o método UNIFAC, como qualquer outro método de predição de propriedades por contribuição de grupos, fornece resultados cuja validade não pode ser estabelecida a priori. Assim, quando se trata de dados que são cruciais para uma simulação, é prudente se coletar dados experimentais, mesmo em quantidade limitada, para confirmar os resultados da predição.

O trabalho de tese se propõe a levantar dados de equilíbrio do Álcool Alílico com alguns compostos de interesse para a simulação do processo de produção de isopreno, procurando, a partir desses dados, identificar a versão do método UNIFAC que melhor os represente, para que posteriormente se possa estender esses resultados a todos compostos de interesse. Os dados também podem ser empregados para refinar, se necessário, os valores dos parâmetros da literatura. Parâmetros UNIQUAC obtidos a partir dos dados experimentais são também determinados para uso nos trabalhos de simulação.

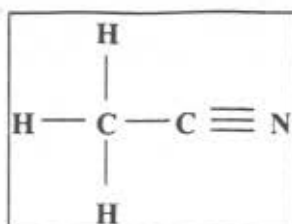
No trabalho foram levantadas curvas experimentais de três sistemas contendo álcool alílico:

- (1) Álcool alílico / Acetona
- (2) Álcool alílico / Acetonitrila
- (3) Álcool alílico / N-hexano

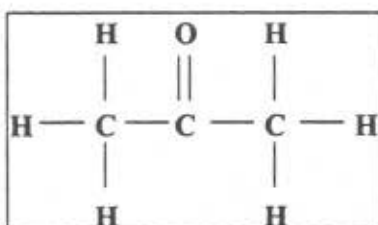
Abaixo são apresentadas as fórmulas estruturais dos compostos que foram envolvidos no trabalho experimental:



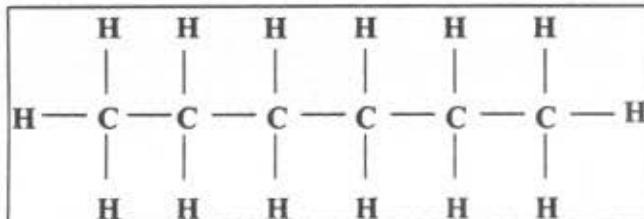
Álcool Alílico



Acetonitrila



Acetona



N-hexano

Os dados foram coletados em condições de pressão que cobrissem a faixa de temperatura de operação da unidade, de 40 a 80 ° C.

No levantamento dos dados foi utilizado um ebuliômetro da marca Fischer, que foi adaptado para melhorar as suas características para o levantamento de dados a pressão constante com alto grau de precisão. Foram levantadas as curvas de pressão de vapor dos componentes e curvas de equilíbrio com dados PTXY, isobáricas, dos binários de interesse.

No capítulo II é apresentada a revisão bibliográfica do método UNIFAC, suas modificações e aplicações, e de dados de equilíbrio de sistemas contendo o álcool alílico.

No capítulo III é feita uma sucinta exposição das equações básicas do equilíbrio líquido vapor, dos modelos da fase líquida UNIQUAC, UNIFAC e suas modificações, que incluem uma dependência com a temperatura dos seus parâmetros. São explicados também o método de teste da consistência termodinâmica dos binários para aferir a qualidade das determinações e a forma de estimativa dos parâmetros UNIFAC e UNIQUAC.

Uma descrição detalhada do aparelho experimental, sua operação, as modificações realizadas, e os dados obtidos experimentalmente são apresentados no capítulo IV, juntamente com os dados preliminares coletados para validar a adequação da célula de equilíbrio para fornecer dados de equilíbrio líquido-vapor de alta qualidade.

No capítulo V são apresentados os resultados dos testes de consistência realizados nos dados binários contendo álcool alílico, e sua comparação com os valores preditos conseguidos com o método UNIFAC e suas modificações utilizando os parâmetros encontrados na literatura. Adicionalmente são apresentados resultados de parâmetros UNIQUAC obtidos a partir dos dados levantados e a partir do UNIFAC original e da sua modificação por Dortmund.

No capítulo VI são mostrados os resultados da simulação de uma coluna de destilação empregando os parâmetros UNIQUAC obtidos e sua comparação com dados práticos da operação dessa coluna.

E, finalmente, no capítulo VII são expostas as conclusões do trabalho e sugestões de novas linhas de desenvolvimento para trabalhos nessa área.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A pesquisa bibliográfica utilizada nesse trabalho de tese foi realizada com a colaboração do Centro de Documentação Técnica da COPENE utilizando o Chemical Abstracts (banco de dados da Scientific and Technical Information Network - STN International) consultado através do banco DIALOG. O período coberto pela pesquisa foi de 1982 até abril de 1996.

A estratégia de pesquisa englobou o método UNIFAC, onde foram obtidas um total de 311 referências. Foram também pesquisados dados de equilíbrio líquido vapor envolvendo sistemas com álcool alílico, onde foram obtidas referências relevantes. Neste texto, são citadas apenas as referências diretamente relacionadas ao trabalho realizado. O resultado completo da pesquisa bibliográfica está disponível no Laboratório de Propriedades Termodinâmicas da Faculdade de Engenharia Química do DPQ/FEQ/Unicamp.

II.1 MÉTODO UNIFAC

O método UNIFAC (*UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients*) é um método de contribuição de grupos para determinação do coeficiente de atividade da fase líquida baseado no modelo UNIQUAC. Ele foi publicado em 1975 (Prausnitz, et al.) e mais discutido no livro de 1977 (Fredenslund, et al.) como resultado do trabalho conjunto da Universidade de Lyngby (Dinamarca) e da Universidade de Dortmund (Alemanha). No seu desenvolvimento foi crucial a utilização do Dortmund Data Bank (DDB) na regressão dos parâmetros necessários a utilização do método, uma vez que, a quantidade de dados de qualidade utilizados para obter os parâmetros é que garante a abrangência de sua aplicação e indica a confiabilidade dos resultados da predição.

A contínua atualização do DDB permitiu sucessivas atualizações e extensão dos parâmetros utilizados, em 1979 (Skjold-Jørgensen et al.), em 1982 (Gmehling et al.), em 1983 (Macedo et al.), em 1987 (Tiegs et al.) e em 1991 (Hansen et al.).

O modelo apresenta algumas limitações na sua abrangência como descrito por Fredenslund (1989):

1 - Não é possível tratar isômeros com o método UNIFAC.

2 - O método é limitado a aplicações abaixo de 10-15 atm. A equação UNIWAALS foi proposta por Gupte (1986) e Gani (1989) para prever o ELV a

altas pressões utilizando parâmetros UNIFAC para a energia livre de Gibbs em excesso utilizada na equação, extendendo a aplicabilidade do método de predição.

3 - O método UNIFAC não se aplica a compostos incondensáveis. No entanto, por meio da equação UNIWAALS é possível esse tipo de aplicação.

4 - A faixa de temperatura de aplicação do método UNIFAC (forma original) é de 275 a 425K.

5 - O tratamento com eletrólitos não é abrangido pelo método original. Muitas modificações são propostas para estender a aplicação dos modelos de atividade na predição de eletrólitos como a introdução de um termo baseado na expressão de Debye-Hückel proposta por Sander (1986).

6 - Polímeros também não estão abrangidos pelo modelo original. A modificação do modelo UNIFAC proposta inicialmente por Oishi e Prausnitz (1978) com a introdução de um termo de atividade de volume livre iniciou a busca por uma melhor representação de polímeros, ainda não encerrada.

7 - São necessários parâmetros UNIFAC exclusivos para a predição de ELL, como foi verificado por Magnussem (1981), que publicou uma tabela de parâmetros específicos.

A existência dos bancos DDB de propriedades de ELL, ELV, gama infinito e de entalpia em excesso permitiu a rápida avaliação de modificações possíveis para o termo combinatorial da equação, como também de formas diferentes de dependência dos parâmetros energéticos com a temperatura.

No modelo UNIFAC original os parâmetros de interação são considerados independentes da temperatura. Por essa razão ele não fornece boas predições da entalpia em excesso. Foram então desenvolvidas modificações do método com mudanças nos termos combinatorial e residual. As modificações foram desenvolvidas de forma independente por Gmehling et al. (1987 e 1993) e Larsen et al. (1987). Essas modificações apresentaram uma pequena melhora na predição do ELV, e um grande efeito positivo na predição de H^E .

Na última revisão da modificação de Gmehling et al. (1993) é apresentada uma comparação dos resultados de ELV, H^E e γ^∞ mostrando os avanços obtidos com as modificações em relação ao método UNIFAC original. Apesar de o modelo UNIFAC modificado apresentar melhores resultados que o original, ele pode apresentar resultados insatisfatórios nas extrapolações à temperaturas mais altas, devido principalmente a falta de dados de H^E na faixa de temperatura acima dos 50° C (Gmehling, 1995).

Uma abordagem diferente para a escolha das melhores subdivisões das moléculas em grupos foi proposta por Sandler e Wu (1991). Utilizando cálculos da mecânica quântica é proposto um arranjo dos grupos funcionais de forma que sua geometria seja a mesma independente da molécula na qual ocorre, que cada átomo do grupo tenha aproximadamente a mesma carga em todas as moléculas onde o grupo ocorra, que o grupo seja aproximadamente eletroneutro e que o grupo funcional seja a menor entidade na qual a molécula possa ser dividida como um agrupamento de entidades eletroneutras. A matriz de parâmetros existente ainda é limitada para permitir a utilização em cálculos de processo.

Embora tenha sido desenvolvido para a predição de equilíbrio de fases envolvendo compostos condensáveis, o método UNIFAC é também empregado quando componentes supercríticos estão presentes, fazendo uso de equações P-V-T cúbicas com regra de mistura do tipo Huron e Vidal (1979), como no modelo PSRK (Soave, 1972; Mathias e Copeman, 1983; Hansen, 1991).

Recentemente novos parâmetros foram propostos e acrescentados a tabela do modelo PSRK para estender a sua aplicabilidade aos compostos supercríticos CO₂, CH₄, N₂, H₂S, H₂, Ar, NH₃, O₂ e CO, sendo obtidos resultados satisfatórios (Fischer e Gmehling, 1995).

Nas pesquisas bibliográficas realizadas foi constatado um elevado número de publicações que tratam do método UNIFAC. No ano de 1994, por exemplo, foram publicados 31 novos artigos envolvendo aplicações do método UNIFAC. Na tabela II.1 são apresentados os números de publicações que referenciam o método UNIFAC ano a ano.

Tabela II.1
Número de publicações que referenciam o método UNIFAC

Ano	Ref.	Ano	
1981	4	1989	14
1982	11	1990	12
1983	34	1991	29
1984	26	1992	17
1985	22	1993	21
1986	24	1994	31
1987	28	1995	18
1988	21		

O método UNIFAC vem sendo empregado para o cálculo de coeficientes de atividade utilizados em várias aplicações, como a predição da solubilidade de hidrocarbonetos em água (Al-Sahhaf, 1989), predição da pressão de vapor de componentes puros (Fredenslund et al., 1983), na predição do tempo de

retenção na cromatografia gás-líquido (Novák et al., 1983; Price, 1991), além do uso extenso para a representação do equilíbrio de fases na simulação de equipamentos de separação como colunas de destilação e extração (Bishnoi et al., 1986), e mesmo em grandes unidades (Torres-Marchal e Cantalino, 1986). O método UNIFAC pode ser encontrado em todos os simuladores de processo comerciais e seu uso na indústria para a simulação de processos é bastante difundido.

II.2 DADOS DE ELV COM O ÁLCOOL ALÍLICO

Na pesquisa bibliográfica para encontrar dados de ELV dos sistemas de interesse para o trabalho, foram inicialmente levantadas 116 referências que envolviam como palavras-chave equilíbrio e álcool alílico. Deste universo foram selecionadas, a partir dos seus “abstracts”, seis referências pertinentes.

O sistema álcool alílico - acetona, teve dados levantados inicialmente por Danciu (1971), que usando ebuliometria diferencial levantou dados isobáricos à 760 mmHg. Os dados analisados não passaram no teste de consistência termodinâmica pelo método do ponto (Fredenslund, et al., 1977), apresentando desvios que indicam a presença de erro sistemático na metodologia utilizada. Os dados e o gráfico dos desvios são apresentados no Apêndice E.

Esse binário teve dados levantados também por Byk, et al. (1976), sendo obtidos dados isobáricos à pressão de 760 mmHg, com técnica não mencionada. Os dados não são consistentes, de acordo com o teste, apresentando elevados desvios, como pode ser visto no gráfico apresentado no Apêndice E.

Os dados deste sistema levantados por Gilburd, et al. (1981), são isobáricos à pressão de 400 mmHg, e foram obtidos com metodologia não mencionada. Os dados obtidos apesar de considerados consistentes pelo método do ponto indicam, pela distribuição dos desvios, a existência de erro durante o levantamento da curva, com vários pontos da curva apresentando desvios acima do máximo admissível.

O sistema álcool alílico - acetonitrila, foi estudado por Cori, et al. (1982) que apresenta uma forma de separar os compostos do binário por destilação, foi feito levantamento de dados de ELV, mas os autores não os publicam.

Este binário teve dados levantados por Danilchenko (1985 e 1986), que procura simular uma coluna de separação, e publica apenas os resultados de volatilidade relativa.

CAPÍTULO III

EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

Na análise termodinâmica de um sistema PVT fechado com duas fases α e β em equilíbrio, as fases são sistemas abertos que trocam massa mutuamente através da interface. A variação da energia interna de cada fase devido à uma perturbação no estado de equilíbrio é dada por:

$$d(nU)^\alpha = Td(nS)^\alpha - Pd(nV)^\alpha + \sum \mu_i^\alpha dn_i^\alpha \quad (3-1)$$

$$d(nU)^\beta = Td(nS)^\beta - Pd(nV)^\beta + \sum \mu_i^\beta dn_i^\beta \quad (3-2)$$

onde a quantidade μ_i é chamada de potencial químico do componente i e é definida como :

$$\mu_i \equiv \left[\frac{\partial(nU)}{\partial n_i} \right]_{nS, nV, n_j} \quad (3-3)$$

Como o estado de equilíbrio implica em uniformidade de T e P , a mudança total da energia interna é representada como segue:

$$dU' = dU^\alpha + dU^\beta = TdS' - PdV' + \sum \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum \mu_i^\beta dn_i^\beta \quad (3-4)$$

sendo $dS' = dS^\alpha + dS^\beta$; $dV' = dV^\alpha + dV^\beta$

Como no sistema fechado ($\alpha + \beta$) $dU' = TdS' - PdV'$, para que equação acima seja válida, no equilíbrio devemos ter:

$$\sum \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum \mu_i^\beta dn_i^\beta = 0 \quad (3-5)$$

Pela conservação de massa, a transferência de massa entre as fases $dn_i^\alpha = -dn_i^\beta$ e como esse valor é independente e arbitrário vem que para um sistema de N componentes:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (i=1,2,3,\dots,N) \quad (3-6)$$

Essa equação pode ser generalizada para qualquer número de fases. Ela apresenta o critério geral de que no equilíbrio é necessário que o potencial químico de cada componente deve ser uniforme em todo sistema.

Para considerar os desvios do comportamento ideal dos fluídos, Lewis e Randall (1921) introduziram o conceito de fugacidade f_i de um componente em uma mistura definido, na sua forma mais geral, como (Anderko e Malanowski, 1992):

$$\mu_i(P, T, x) = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{f_i(P, T, x)}{f_i^0(T)} \quad (i=1,2,3,\dots,N) \quad (3-7)$$

onde o sobrescrito 0 se refere ao estado de referência de gás ideal.

Pode-se mostrar que a condição necessária, mas não suficiente, para o equilíbrio em um sistema fechado de N componentes a uma temperatura T e uma pressão P para a fase vapor (V) e líquida (L) a equação (3-6) pode ser também expressa em termos de fugacidade como:

$$f_i^V = f_i^L \quad (i=1,2,3,\dots,N) \quad (3-8)$$

Definindo os coeficientes de atividade da fase líquida (γ_i) e coeficientes de fugacidade da fase vapor (Φ_i^V) como sendo:

$$\gamma_i \equiv \frac{f_i^L}{x_i f_i^0} \quad \Phi_i^V \equiv \frac{f_i^V}{x_i P} \quad (3-9)$$

chega-se à outra forma de escrever a equação (3-8):

$$\Phi_i^V y_i P = x_i \gamma_i f_i^0 \quad (i=1,2,3,\dots,N) \quad (3-10)$$

A baixas pressões o coeficiente de fugacidade (Φ_i^V) e a fugacidade de referência (f_i^0) são usualmente calculadas utilizando a equação virial com o segundo coeficiente virial obtido por exemplo pelo método de Hayden e O'Connell (1975). Em baixas pressões, o valor do coeficiente de fugacidade é próximo da unidade e a fugacidade de referência é aproximadamente igual a pressão de vapor do componente puro na temperatura da mistura. O coeficiente de atividade da fase líquida é função da composição da fase e da temperatura do sistema, e normalmente é calculado por equações oriundas da modelagem da mistura líquida.

Pela regra das fases de Gibbs, um sistema binário em equilíbrio líquido-vapor, apresenta dois graus de liberdade. Isso significa que no sistema de equações

acima, onde as incógnitas se resumem a temperatura, pressão e a composição molar das duas fases, é possível resolver o sistema quando duas das propriedades são fixadas.

Consequentemente, como é apresentado por Abbott e Van Ness (1982) há quatro tipos básicos de cálculo de equilíbrio líquido-vapor:

- (1) No cálculo de pressão de bolha, a pressão e a composição da fase vapor são calculados, dados a temperatura e a composição da fase líquida.
- (2) No cálculo de pressão de orvalho, a pressão e a composição da fase líquida são calculados, dados a temperatura e a composição da fase vapor.
- (3) No cálculo de temperatura de bolha, a temperatura e a composição da fase vapor são calculados, dados a pressão e a composição da fase líquida.
- (4) No cálculo de temperatura de orvalho, a temperatura e a composição da fase líquida são calculados, dados a pressão e a composição da fase vapor.

III.1 MODELOS DE FASE LÍQUIDA

Os modelos de fase líquida procuram representar o coeficiente de atividade dos compostos em equilíbrio onde uma ou mais fases líquidas estão presentes. Os primeiros modelos foram essencialmente empíricos, de forma polinomial, propostos por Margules em 1895, depois extendidos por Redlich e Kister (1948) e generalizados por Wohl (1946).

De grande importância teórica e prática são os modelos baseados no conceito de composição local (Prausnitz, 1986). O primeiro modelo baseado no conceito de composição local que utiliza parâmetros ajustáveis foi proposto por Wilson (1964), que porem não permite a representação de duas fases líquidas em equilíbrio.

O modelo de Wilson permitiu pela primeira vez que se predissesse coeficientes de atividade de misturas multicomponentes usando apenas parâmetros binários, com grande impacto nas metodologias de simulação e projeto de processos de separação.

Combinando o conceito de composição local com a teoria dos dois fluidos, Renon e Prausnitz (1968) chegaram à equação NRTL que também permite o tratamento de misturas multicomponentes, com a vantagem adicional de prever a separação de fases líquidas.

Para combinar as vantagens das equações de Wilson e NRTL, Abrams e Prausnitz (1975) propuseram uma equação de dois parâmetros utilizando embasamento teórico de Guggenheim (1952). Ela foi chamada de UNiVersal QUAsi-Chemical ou UNIQUAC. A equação UNIQUAC consiste na soma de dois termos, de uma contribuição combinatorial que leva em conta os efeitos entrópicos de tamanho e forma e uma contribuição residual que considera as interações energéticas entre os grupos funcionais na mistura, de modo que:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^R + \ln \gamma_i^C \quad (3-11)$$

O termo combinatorial é dado por :

$$\ln \gamma_i^C = 1 - \phi_i + \ln \phi_i - 5 q_i \left(1 - \frac{\phi_i}{\theta_i} + \ln \frac{\phi_i}{\theta_i} \right) \quad (3-12)$$

onde :

$$\phi_i = \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j}; \theta_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (3-13)$$

j = 1, 2 ... N (número de componentes)

Os parâmetros r_k e q_k são expressões dos volumes e áreas superficiais molares de van der Waals, e podem ser obtidos a partir dos volumes e áreas de grupo dados por Bondi (1968).

O termo residual, por sua vez, é expresso por :

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_j \left(\frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{jk}} \right) \right] \quad (3-14)$$

onde j e k = 1, 2, ..., N (número de componentes)

O parâmetro τ_{ij} depende da temperatura na forma:

$$\tau_{ij} = \exp \left[-\frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT} \right] = \exp \left[-\frac{A_{ij}}{RT} \right] \quad (3-15)$$

sendo $u_{ji} = u_{ij}$, mas $\tau_{ji} \neq \tau_{ij}$.

Os parâmetros binários A_{ij} podem ser obtidos a partir de dados experimentais por ajuste estatístico.

A equação UNIQUAC é mais complicada e ligeiramente menos precisa que as equações NRTL e de Wilson (Anderko e Malanowski, 1992), mas sua forma

permite uma maior flexibilidade na representação de misturas contendo binários com as mais variadas formas de interação.

III.2 MÉTODO UNIFAC

Devido a dificuldade de obtenção de dados experimentais para todos os sistemas de interesse industrial, foram desenvolvidos os métodos de contribuição de grupo. Nos métodos se assume que a mistura não é formada por moléculas mas por grupos funcionais. A grande vantagem desse conceito de solução de grupos, é que o número de grupos funcionais é muito menor que o número de possíveis compostos. Isso significa que com um número limitado de parâmetros de interação de grupo, o comportamento de um grande número de sistemas de interesse pode ser predito.

O método de contribuição de grupos mais utilizado, certamente é o método UNIFAC (Fredenslund et al., 1977). Esse método se baseia no conceito de contribuições combinatorial e residual utilizado pelo modelo UNIQUAC, conforme a equação (3-11). Seu termo combinatorial é análogo ao do modelo UNIQUAC (equações 3-12 e 3-13), sendo:

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad ; \quad r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (3-16)$$

$k = 1, 2, \dots, M$ (número de grupos na molécula i)

R_k e Q_k representam contribuições para volume e área de van der Waals de cada grupo funcional, que podem ser encontrados em bancos de parâmetros. Já o termo residual é apresentado na forma:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}] \quad (3-17)$$

$k = 1, 2, \dots, M$ (número de grupos na molécula i)

onde o termo $\ln \Gamma_k$ é dado por:

$$\ln \Gamma_k = Q_k [1 - \ln(\sum_m \theta_m \psi_{mk}) - \sum_m (\frac{\theta_m \psi_{km}}{\sum_n \theta_n \psi_{nm}})] \quad (3-18)$$

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n}; \quad X_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} x_j}{\sum_j \sum_n v_n^{(j)} x_j} \quad (3-19)$$

$j = 1, 2, \dots, N$ (número de componentes)

$n = 1, 2, \dots, M$ (número de grupos na molécula)

O parâmetro energético entre dois grupos n e m Ψ_{nm} é dado por :

$$\psi_{nm} = \exp\left(-\frac{a_{nm}}{T}\right) \quad (3-20)$$

A equação acima possui o parâmetro de interação de grupos a_{nm} . O parâmetro é uma medida da diferença entre a energia de interação de um grupo n e um grupo m e a energia de interação entre dois grupos m . Deve-se notar que $a_{nm} \neq a_{mn}$ e que esses parâmetros, no método UNIFAC original, foram considerados como sendo independentes da temperatura.

As modificações do método UNIFAC de Gmehling e Weidlich (1986) e de Larsen et al. (1987) propõem mudanças no termo combinatorial a partir de regressões de grupos alceno-alceno, alceno-álcool, álcool-álcool e novas formas para a dependência do parâmetro a_{nm} com a temperatura.

A introdução dessas modificações não traz ganhos muito significativos na previsão de ELV, mas, no caso dos desvios relativos médios em entalpia excedente a redução é de 42% para 13% em sistemas binários e de 51% para 11% em sistemas ternários. Essa redução mostra a melhora da representação da dependência com a temperatura do coeficiente de atividade, tornando mais seguras as extrapolações em amplas faixas de temperatura.

Abaixo são apresentados os termos combinatoriais utilizados pelas modificações do método UNIFAC:

UNIFAC modificado (Gmehling) :

$$\ln \gamma_i^c = 1 - \Phi_i^* + \ln \Phi_i^* - \frac{z}{2} q_i \left(1 - \frac{\Phi_i}{\theta_i} + \ln \frac{\Phi_i}{\theta_i} \right) \quad (3-21)$$

$$\Phi_i^* = \frac{r_i^{3/4}}{\sum_j r_j^{3/4} x_j} \quad (3-22)$$

UNIFAC modificado (Larsen) :

$$\ln \gamma_i^c = 1 - \frac{\Phi_i^*}{x_i} + \ln \frac{\Phi_i^*}{x_i} \quad (3-23)$$

$$\Phi_i^* = \frac{r_i^{2/3}}{\sum_j r_j^{2/3} x_j} \quad (3-24)$$

As modificações de Gmehling e de Larsen introduzem potências de (3/4) e de (2/3) empíricas no termo combinatorial, obtido da regressão de dados experimentais principalmente de γ^∞ . A modificação de Larsen opta por utilizar a expressão de Flory-Huggins a aquela utilizada no UNIFAC original.

No termo residual as modificações foram introduzidas na dependência do termo Ψ_{nm} com a temperatura, como é mostrado a seguir:

$$\Psi_{nm} = \exp \left(-\frac{a_{nm} + b_{nm}T + c_{nm}T^2}{T} \right) \quad (\text{Gmehling}) \quad (3-25)$$

$$\Psi_{nm} = \exp \left(-\frac{a_{nm} + b_{nm}(T - T_0) + c_{nm}(T \ln(\frac{T_0}{T}) + T - T_0)}{T} \right) \quad (\text{Larsen}) \quad (3-26)$$

onde $T_0 = 298,15 \text{ K}$

Os parâmetros para o método UNIFAC original, e para suas modificações foram obtidos através de regressão de dados experimentais, obtidos junto ao banco de dados da Universidade de Dortmund (Alemanha) que é continuamente atualizado. Na Tabela I estão os números aproximados do seu conteúdo em 1995.

Tabela III.1
Conteúdo do Dortmund Data Bank (DDB)

Erro! Indicador não definido. Tipo do dado	Número de conjunto de dados
ELV	15.700
ELL	8.800
H ^E	10.500

Na modificação de Gmehling, do método UNIFAC, os parâmetros de van der Waals R_k e Q_k dos grupos funcionais são obtidos por regressão de dados experimentais e não obtidos de parâmetros moleculares como no UNIFAC original. Também foram criados diferentes sub-grupos para representar os álcoois primários, secundários e terciários.

Abaixo são apresentados os grupos UNIFAC de interesse neste trabalho e os respectivos valores dos parâmetros da forma original e nas modificações. Os grupos e subgrupos são identificados pelos mesmos números em todas as versões, conforme mostra a Tabela III.2.

Tabela III.2
Identificação dos grupos e sub-grupos presentes

Grupo	Número	Sub-grupo
CH ₃	1	1
CH ₂	1	2
C=C	2	5
OH	5	14
COCH ₃	9	18
ACN	19	40

A divisão das moléculas de interesse em grupos é dada na Tabela III.3

Tabela III.3
Grupos presentes nos compostos de interesse

Composto	CH ₃	CH ₂	C=C	OH	COCH ₃	ACN
Alcool alílico		1	1	1		
Acetona	1				1	
Acetonitrila						1
N-hexano	4	2				

Os parâmetros R_k e Q_k para os grupos do UNIFAC original (Rev.5 1991), para a modificação de Gmehling (Rev.2 1993), e para modificação de Fredenslund (1987) são mostrados na Tabela III.4, e os parâmetros binários respectivos nas Tabelas III.5 a III.11.

Tabela III.4
Parâmetros R_k e Q_k

UNIFAC	Original		Gmehling		Fredenslund	
Sub-grupo	Q_k	R_k	Q_k	R_k	Q_k	R_k
CH ₃	0,8480	0,9011	1,0608	0,6325	0,5400	0,6744
CH ₂	0,5400	0,6744	0,7081	0,6325	0,8480	0,9011
C=C	1,1760	1,3454	1,6016	1,2832	1,1760	1,3454
OH	1,2000	1,0000	0,8927	1,2302	1,2000	1,0000
COCH ₃	1,4880	1,6724	1,6700	1,7048	1,4880	1,6724
ACN	1,7240	1,8701	1,5193	1,5575	1,7240	1,8701

Tabela III.5
Parâmetros binários a_{nm} do modelo UNIFAC original

Grupos	1	2	5	9	19
1	0	86,02	986,5	476,4	597
2	-35,36	0	524,1	182,6	336,9
5	156,4	457	0	84	6,712
9	26,76	42,92	164,5	0	481,7
19	24,82	-40,62	185,4	-287,5	0

Tabela III.6
Parâmetros binários a_{nm} da Mod.Gmehling

Grupos	1	2	5	9	19
1	0	189,66	2777	433,6	593,07
2	-95,418	0	2649	179,8	634,85
5	1606	1566	0	-250	123,5
9	199	91,811	653,3	0	-191
19	293,81	-181,93	-46	79,08	0

Tabela III.7
Parâmetros binários b_{nm} da Mod.Gmehling

Grupos	1	2	5	9	19
1	0	-0,27232	-4,674	0,1473	0,7335
2	0,061708	0	-6,508	0,69911	0
5	-4,746	-5,809	0	2,857	0,8503
9	-0,8709	-0,71715	-1,412	0	0,6835
19	-1,3979	0	4,415	-0,3808	0

Tabela III.8
Parâmetros binários c_{nm} da Mod.Gmehling

Grupos	1	2	5	9	19
1	0	0	$1,551 \times 10^{-3}$	0	0
2	0	0	$4,822 \times 10^{-3}$	0	0
5	$9,181 \times 10^{-4}$	$5,197 \times 10^{-3}$	0	$-6,022 \times 10^{-3}$	$-2,478 \times 10^{-3}$
9	0	0	$9,54 \times 10^{-4}$	0	0
19	0	0	$-8,78 \times 10^{-3}$	0	0

Tabela III.9
Parâmetros binários a_{nm} da Mod.Fredenslund

Grupos	1	2	5	9	19
1	0	76,46	972,8	414	559
2	-46,45	0	633,5	577,5	294,4
5	637,5	794,7	0	161	77,89
9	71,93	-144,3	179,6	0	387,5
19	21,69	-64,53	291,1	-249,4	0

Tabela III.10
Parâmetros binários b_{nm} da Mod.Fredenslund

Grupos	1	2	5	9	19
1	0	-0,1834	0,2687	-0,5165	0,4537
2	-0,1817	0	0	0	0
5	-5,832	0	0	0,7501	-0,4333
9	-0,796	0	-1,285	0	0,04437
19	-1,226	0	-0,2758	-0,2123	0

Tabela III.11
Parâmetros binários c_{nm} da Mod.Fredenslund

Grupos	1	2	5	9	19
1	0	-0,3659	8,773	1,803	0
2	-0,4888	0	0	0	0
5	-0,8703	0	0	9	0
9	-2,916	0	4,007	0	0
19	0	0	0	0	0

III.3 CONSISTÊNCIA TERMODINÂMICA

A determinação de dados experimentais de ELV está sujeita a erros de diversas naturezas, que são inerentes à configuração da aparelhagem, devido a desvios na calibração ou precisão dos instrumentos ou à metodologia de coleta.

A Termodinâmica fornece relações que permitem verificar a qualidade dos dados de equilíbrio líquido-vapor testando a sua consistência. Melhor explicando: em um conjunto de dados P-T-x-y, podem ser estabelecidas relações matemáticas entre as quatro variáveis, de modo que, fixando três delas a quarta pode ser calculada e comparada com o valor experimental. Se houver concordância dentro dos limites pré-estabelecidos, diz-se que os dados são termodinamicamente consistentes.

O teste de consistência mais empregado atualmente é aquele proposto por Van Ness e Fredenslund (1977). Seu ponto de partida é a equação de Gibbs-Duhem na forma da equação (3-27), conforme demonstram Abbott e Van Hess (1982):

$$d(n_T G) = n_T V dP - n_T S dT + \sum_i \bar{G}_i dn_i \quad (3-27)$$

$$n_T = \sum_i n_i ; \quad \bar{G}_i = RT \ln \gamma_i \quad (3-28)$$

$$i=1,2,\dots,M$$

onde G é a energia livre de Gibbs molar, n_i o número de moles do componente i , V o volume molar, S a entropia molar e \bar{G}_i a energia livre de Gibbs parcial molar do componente i na mistura. Ou ainda:

$$\sum_i x_i d \ln \gamma_i - \frac{V^E}{RT} dP + \frac{H^E}{RT^2} dT = 0 \quad (3-29)$$

No caso de sistemas isobáricos o termo que envolve o volume excedente desaparece e o termo envolvendo entalpia excedente é desprezado. O termo de entalpia excedente é frequentemente diferente de zero, mas como a disponibilidade de dados é reduzida e a sua predição por um modelo de energia livre de Gibbs excedente não é satisfatória, torna-se mandatória a sua eliminação. Por esta razão, o teste de consistência de dados isobáricos pode não ser conclusivo.

Em sistemas isotérmicos, o termo de entalpia excedente desaparece e o termo envolvendo volume excedente pode ser sempre desprezado para baixas pressões, de modo que a forma isotérmica-isobárica dada pela equação (3-30) abaixo fornece resultados conclusivos de consistência:

$$\sum_i x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (3-30)$$

Aplicando a equação (3-30) para um sistema binário, e acoplado com a equação (3-31) abaixo :

$$P = \sum_i y_i P = \sum_i \frac{x_i \gamma_i f_i^o}{\Phi_i} \quad (i=1,2) \quad (3-31)$$

se obtêm:

$$P = x_1 P_1^s \frac{\Phi_1^s}{\Phi_1} \exp\left[g + x_2 g^* + \frac{V_1(P - P_1^s)}{RT}\right] + x_2 P_2^s \frac{\Phi_2^s}{\Phi_2} \exp\left[g - x_1 g^* + \frac{V_2(P - P_2^s)}{RT}\right] \quad (3-32)$$

onde:

$$g = \frac{G^E}{RT} \quad (;\dots) \quad g^* = \left(\frac{dg}{dx_1}\right)_\sigma \quad (;\dots) \quad g = 0 \text{ para } x_1 \text{ e } x_2 = 0 \quad (;\dots) \quad (3-33)$$

$$e \quad \ln \gamma_1 = g + x_2 g^* \quad (3-34)$$

$$\ln \gamma_2 = g - x_1 g^* \quad (3-35)$$

O subscrito σ significa que a derivada é realizada ao longo da linha de saturação. Também se está considerando que os volumes molares de líquido dos componentes puros são incompressíveis nas pressões consideradas. Os coeficientes de fugacidade são calculadas pela equação virial, com o segundo coeficiente virial obtido pelo método de Hayden e O'Connell (1975). As frações molares da fase vapor podem ser então calculadas como:

$$y_i(\text{calc}) = \frac{x_i \gamma_i f_i^0}{P \Phi_i} \quad (3-36)$$

O cálculo é iterativo pois Φ_i depende de $y_i(\text{calc})$. Para a representação de $g(x_1)$, Fredenslund propõe o uso de polinômios de Legendre :

$$g = \frac{G^E}{RT} = x_1(1 - x_1) \sum_k a_k L_k(x_1) \quad k=0,1,\dots,n \quad (3-37)$$

$$L_k(x_1) = \left[\frac{(2k-1)(2x_1-1)L_{k-1}(x_1) - (k-1)L_{k-2}(x_1)}{k} \right] \quad (3-38)$$

$$L_0(x_1) = 1 \quad ; \quad L_1(x_1) = 2x_1 - 1$$

onde n representa a ordem do polinômio, normalmente cinco ou seis. O sistema pode ser resolvido pela minimização de uma função objetivo baseada em P achando valores ótimos para os coeficientes a_k . Os desvios absolutos médios tolerados para y são arbitrariamente tomados como 0,01. Usando as expressões para os L_k s, chega-se a expressão com termos similares aos termos da expansão de Redlich-Kister, como se vê na Tabela III.12:

$$\frac{G^E}{RT} = g = x_1(1-x_1) \sum_k A_k (2x_1-1)^k \quad k=0,1\dots n \quad (3-39)$$

Tabela III.12

Expressões para os polinômios de Legendre e expansão de Redlich-Kister

Ordem da Polin. k	Polinômio de Legendre $L_k(x)$	Redlich-Kister $(2x-1)^k$
0	1	1
1	$2x-1$	$2x-1$
2	$6(x^2-x+1/6)$	$4(x^2-x+1/4)$
3	$20(x^3-3/2x^2+3/5x-1/20)$	$8(x^3-3/2x^2+3/4x-1/8)$
4	$70(x^4-2x^3+9/7x^2-2/7x+1/70)$	$16(x^4-2x^3+3/2x^2-1/2x+1/16)$

Como o termo de entalpia excedente foi desprezado no cálculo, os coeficientes de atividade calculados pelas equações (3-34) e (3-35) não estão perfeitamente corretos. Portanto quando os dados isobáricos são considerados consistentes, os coeficientes de atividade experimentais devem ser calculados como:

$$\gamma_i^{\text{exp}} = \frac{y_i^{\text{exp}} \Phi_i P^{\text{exp}}}{x_i^{\text{exp}} f_i^0} \quad (3-40)$$

Neste trabalho um programa para cálculo da consistência termodinâmica dos sistemas a serem estudados foi desenvolvido em FORTRAN baseado no programa apresentado por Fredenslund (1977). O programa fornece como resultado os valores do desvio médio na composição e na pressão para os dados fornecidos, para polinômio de Legendre de terceiro a sexto grau.

III.4 DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS

A estimativa dos parâmetros dos modelos não lineares UNIFAC e UNIQUAC, utilizados no trabalho de tese, a partir das medidas experimentais realizadas em laboratório, foi realizada usando o módulo de regressão DRS do simulador Aspen Plus, que utiliza o método de Britt e Luecke (1973), baseado no princípio da Máxima Verossimilhança.

Genericamente um modelo algébrico não linear pode ser representado na forma:

$$y_i = f(x_i, \theta) \quad i = 1, \dots, k \quad (3-41)$$

onde tem-se k experimentos em valores conhecidos de x_i , onde y é medido. A função verossimilhança é dada por:

$$L(\theta) = f(x_1, \theta) \cdot f(x_2, \theta) \dots f(x_k, \theta) \quad (3-42)$$

O problema então é achar o parâmetro de máxima verossimilhança θ que maximiza a função objetivo $L(\theta)$. No caso da determinação de n parâmetros, a solução é obtida da resolução do sistema de equações composto das n derivadas parciais de $L(\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_n)$ com relação a θ_i .

Britt e Luecke apresentaram um algoritmo para resolver o problema na sua forma mais complexa, levando em conta os erros na variável independente, que torna o problema implícito, considerando uma distribuição normal dos erros de medida. O algoritmo é baseado no trabalho de Deming (1943), que fornece bons valores para sua estimativa inicial.

A função objetivo a ser minimizada é dada por:

$$S = \sum_i \left[\left(\frac{P_i^{\text{exp}} - P_i^{\text{calc}}}{\sigma_{P_i}^{\text{est}}} \right)^2 + \left(\frac{T_i^{\text{exp}} - T_i^{\text{calc}}}{\sigma_{T_i}^{\text{est}}} \right)^2 + \left(\frac{X_{li}^{\text{exp}} - X_{li}^{\text{calc}}}{\sigma_{X_{li}}^{\text{est}}} \right)^2 + \left(\frac{Y_{li}^{\text{exp}} - Y_{li}^{\text{calc}}}{\sigma_{Y_{li}}^{\text{est}}} \right)^2 \right] \quad (3-43)$$

onde as variâncias σ_P^2 e σ_T^2 foram estimadas pela precisão dos equipamentos de medida utilizados, e as variâncias das composições das fases líquida e vapor foram calculadas a partir do erro experimental levantado no apêndice C.

Não foi possível utilizar o programa Aspen Plus para a regressão dos parâmetros de interação de grupo das modificações de Dortmund e Lyngby do método UNIFAC devido a uma falha do programa, que foi relatada e só deverá ser corrigida em futuras versões.

Para a regressão desses parâmetros foi utilizado o método de Nelder-Mead (1965), modificando o programa em FORTRAN de Fredenslund (1977) para permitir a regressão de 3 pares de parâmetros necessários.

O método é uma extensão do método Simplex, que utilizando três parâmetros: de reflexão (α), de contração (β) e de expansão (γ), vai deslocando os vértices do simplex de forma a encontrar o ponto ótimo que minimiza a função objetivo.

O desvio padrão (σ) é calculado como:

$$\sigma^2 = \sum_i \frac{(F_i - \bar{F})^2}{n}$$

onde F_i são os valores da função objetivo nos $n+1$ vértices do simplex, e \bar{F} o valor médio dos F_i , onde a função a ser minimizada é a diferença entre os valores dos coeficientes de atividade experimental e calculado.

CAPÍTULO IV

MÉTODO E MEDIDAS EXPERIMENTAIS

Os métodos de determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor podem ser diretos ou indiretos, a depender da forma como as propriedades são medidas. Os métodos diretos para determinação de equilíbrio líquido-vapor mais utilizados são o método estático e o de circulação ou ebuliometria (Hála et al, 1967).

No método estático uma solução é colocada em um recipiente fechado que é colocado em um banho termostático. O sistema é agitado até alcançar o equilíbrio, quando são medidas a temperatura, pressão total e, a depender do método, a composição de somente uma ou das duas fases. O método pode apresentar problemas com presença de gases dissolvidos no líquido e é limitado normalmente a baixas pressões.

O método de circulação é normalmente o mais utilizado, e apesar de existirem equipamentos com montagens diversas, todos se baseiam no mesmo princípio, descrito a seguir com ajuda da figura IV.1. Um líquido A é posto em ebulição, seu vapor passa através de um conduto e depois de condensado vai para o vaso B de onde retorna ao vaso A. Após um certo tempo, que varia de 15 minutos a 60 minutos, dependendo do aparelho, o regime permanente é atingido. São feitas então medidas de temperatura, pressão total e as duas fases líquida e vapor (condensado) são amostradas e a seguir analisadas.

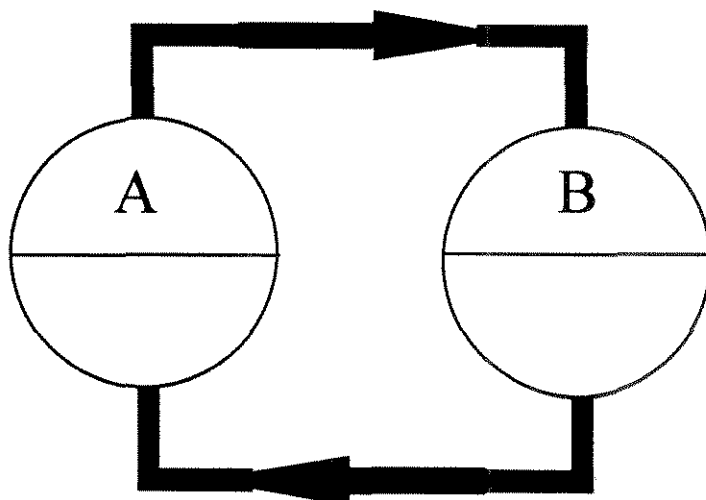


Figura IV.1

Método de circulação

IV.1 INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL E OPERAÇÃO

Neste trabalho, foram coletados dados P-T-x-y utilizando um ebuliômetro da marca Fischer modelo 602, disponível no laboratório da COPENE. Um esquema do aparelho é mostrado na figura IV.2, com o aparelho original apresentado na figura do lado direito e o aparelho modificado do lado esquerdo, com os pontos onde foram realizadas as modificações marcados com uma bola.

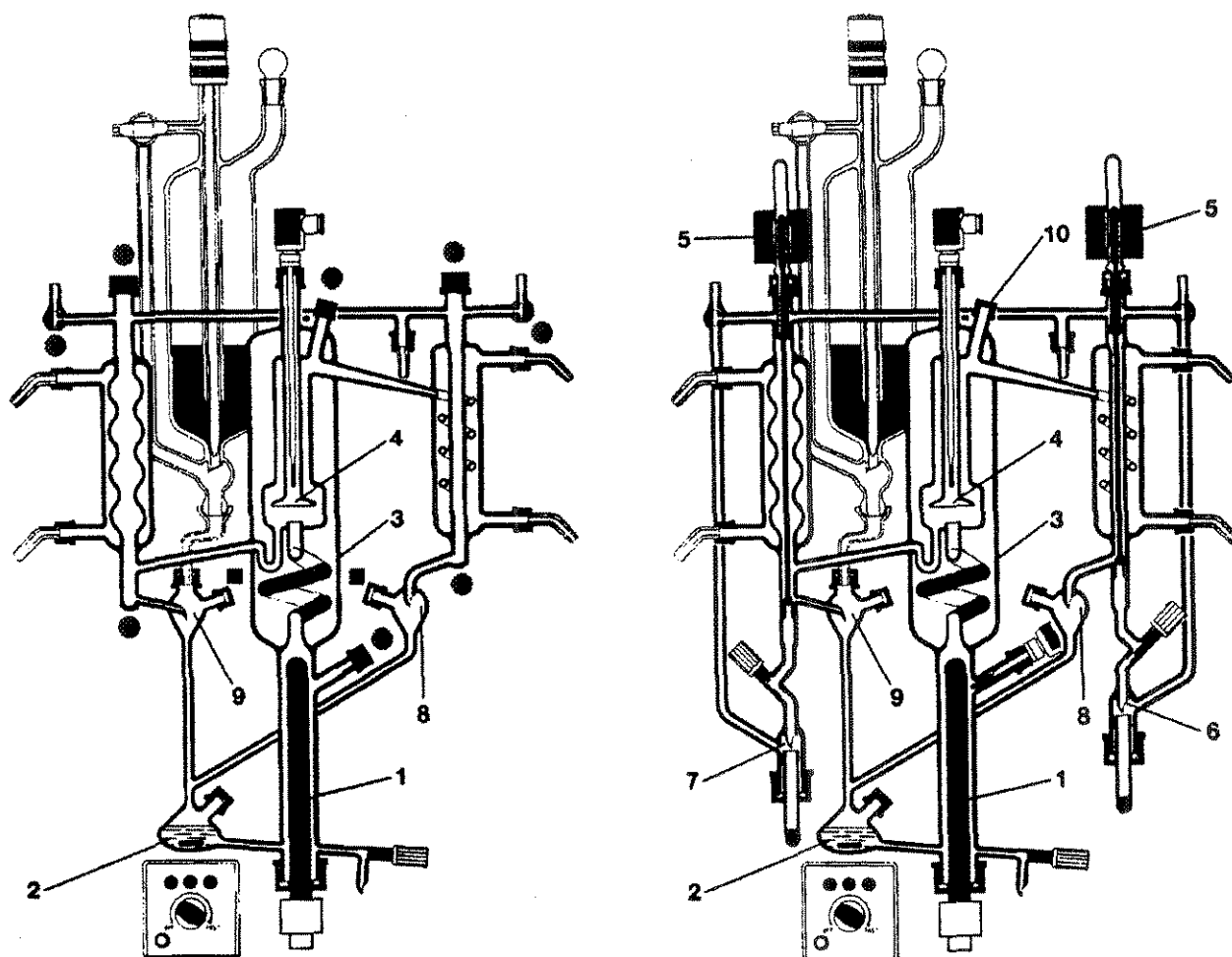


Figura IV.2
Esquema do ebuliômetro

O líquido é introduzido pelo bocal de alimentação em um recipiente com capacidade para 100 ml, que é aquecido por um bulbo imerso (1). O vapor flui, em forma de bolhas, através de uma serpentina que é uma bomba Cottrell (4), até a câmara de equilíbrio, onde as bolhas se desfazem separando o líquido do vapor que estão em equilíbrio. Parte do líquido que retorna é coletado utilizando uma siringa de cromatografia (9), voltando o restante para o recipiente. Parte do vapor também é coletado (8) após passar por um

condensador, voltando o restante para o recipiente. Líquido e vapor de retorno são misturados (2) com um agitador magnético antes de irem ao recipiente para minimizar as flutuações de composição.

O aparelho original apresentava a possibilidade de amostragem em tubo de ensaio (6,7) utilizando válvulas solenóides (5). Esse sistema foi retirado e bloqueado pois além de ser insatisfatório para efeito de coleta de amostra, devido à elevada quantidade amostrada e as perdas que ocorrem até a injeção da amostra, ele se revelava um ponto de vazamento do sistema. Também foram colocados funis de vidro nos pontos de amostragem com seringa, para facilitar o acúmulo de amostra.

Outra modificação realizada foi a colocação de dois vasos pulmões ligados ao sistema, com o objetivo de estabilizar a pressão sistema. Na rolha de um dos vasos foi feita uma perfuração e colocada uma válvula micrométrica ligada a uma linha de Nitrogênio pressurizada, permitindo uma medida precisa de pressão para o sistema, e um controle estável da pressão da ordem de ± 0.1 mbar.

As análises das fases vapor e líquida são feitas por cromatografia, e a temperatura é medida por um sensor elétrico na altura da bomba Cottrell (4). A pressão do sistema também é medida por um sensor com indicação digital e resolução de 0.1 mbar. O equipamento pode operar em situações de vácuo, dispondo-se, para este fim, de uma bomba de vácuo.

Para a medição da temperatura do equilíbrio, o medidor de temperatura original do ebuliômetro foi considerado insatisfatório, por sua indicação de temperatura de apenas uma casa decimal. Foi adquirido medidor S 1220 da Systemtechnik que possui resolução de 0.001 °C e utiliza sensor Pt 100.

O aparelho Fischer modelo 602 foi projetado para a determinação de curvas isobáricas e nenhuma das modificações realizadas comprometeu a configuração como foi originalmente concebida. Elas visaram principalmente tanto minimizar problemas de vazamento de produto que poderiam comprometer a composição do sistema em equilíbrio durante a amostragem bem como melhorar as medições de temperatura e de pressão.

Para a determinação de uma curva isobárica de um binário, é introduzido inicialmente um dos compostos puros, é determinada a sua pressão de vapor, e em seguida são adicionadas quantidades do outro composto para a cobertura de toda faixa de composição. A pureza recomendada para os compostos é acima de 99,9%.

Durante a obtenção dos dados no laboratório foi observado que o equilíbrio era obtido após cerca de 30 minutos da mistura ter iniciado a sua vaporização. O

aquecimento da mistura era regulado pela velocidade das gotas, entre 60 e 120 gotas por minuto. Para cada ponto foram coletadas quatro amostras de cada uma das fases para análise cromatográfica, e o resultado final daquele ponto obtido como sendo a média dos resultados das quatro análises por fase.

Na figura IV.3 é apresentado um desenho esquemático da configuração da aparelhagem utilizada no trabalho experimental. A especificação dos equipamentos, assim como os dados dos métodos cromatográficos utilizados estão descritos no apêndice D.

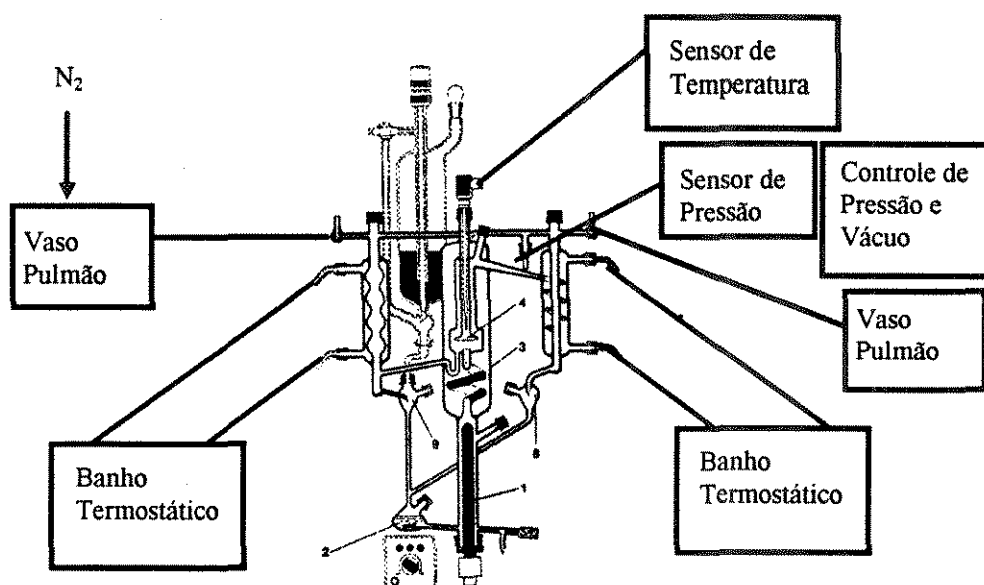


Figura IV.3
Desenho esquemático da aparelhagem utilizada

IV.2 TESTE DA APARELHAGEM

O trabalho de determinação experimental dos dados de equilíbrio líquido-vapor foi precedido da calibração dos medidores de temperatura e pressão.

O medidor de temperatura teve sua calibração conferida com um conjunto de seis termômetros certificados da marca ERTCO com padrão ASTM, com precisão de $0,05^{\circ}\text{C}$, que foram adquiridos para garantir a qualidade das medidas realizadas pelo sensor de temperatura.

O medidor de pressão do ebulliômetro foi então calibrado utilizando curvas de pressão de vapor determinadas experimentalmente com grande precisão. Foram utilizados dados de pressão de vapor do Etanol (Ambrose e Sprake, 1970) e da Acetona (Ambrose, Sprake e Townsend, 1974).

A comparação entre os dados obtidos no laboratório para o etanol e a acetona com o ebuliômetro (P lab.), e os dados calculados com a equação de Antoine com constantes dadas por Ambrose (P calc.) são apresentadas nas Tabelas IV.1 e IV.2.

Tabela IV.1
Comparação dos dados obtidos para o etanol

Temp.(C)	P.lab	P.calc	Desvio
43,351	0,2138	0,2125	0,0013
50,199	0,2988	0,2977	0,0011
55,430	0,3814	0,3809	0,0005
58,878	0,4460	0,4459	0,0001
75,222	0,8961	0,8960	0,0001
76,115	0,9300	0,9288	0,0012
78,012	1,0038	1,0018	0,0020
78,088	1,0048	1,0048	0
78,340	1,0149	1,0149	0
78,420	1,0175	1,0181	0,0006
78,843	1,0352	1,0352	0
80,189	1,0915	1,0914	0,0001
81,100	1,1305	1,1308	0,0003
82,117	1,1758	1,1763	0,0005
82,789	1,2068	1,2071	0,0003
83,831	1,2558	1,2562	0,0004
85,062	1,3185	1,3164	0,0021
85,834	1,3555	1,3554	0,0001
86,904	1,4115	1,4109	0,0006
87,725	1,4555	1,4548	0,0007
89,666	1,5650	1,5632	0,0018
89,750	1,5705	1,5680	0,0025
90,600	1,6195	1,6176	0,0010
93,403	1,7945	1,7906	0,0039
Desvio médio			0,0009

As constantes de Antoine apresentadas por Ambrose (P em bar, t em °C) para o etanol e a acetona são:

Etanol: A=7,24222 B=1595,811 C=226,448
 Acetona: A=6,25017 B=1214,208 C=230,002

Tabela IV.2
Comparação dos dados da Acetona

Temp.(C)	P.lab	P.calc	Desvio
16,930	0,2158	0,2153	0,0005
18,002	0,2270	0,2261	0,0009
23,735	0,2903	0,2917	0,0014
30,029	0,3796	0,3808	0,0012
35,848	0,4803	0,4818	0,0015
39,517	0,5545	0,5560	0,0015
44,165	0,6615	0,6629	0,0014
47,675	0,7532	0,7541	0,0009
52,503	0,8959	0,8957	0,0002
56,015	1,0117	1,0114	0,0003
57,819	1,0747	1,0753	0,0006
58,975	1,1177	1,1180	0,0003
60,520	1,1767	1,1770	0,0003
62,237	1,2457	1,2454	0,0003
64,462	1,3407	1,3388	0,0019
66,851	1,4477	1,4451	0,0026
68,722	1,5357	1,5329	0,0028
73,326	1,7737	1,7669	0,0068
Desvio médio			0,0014

A calibração do instrumento de pressão foi considerada satisfatória, pelos baixos valores dos desvios médios obtidos, e pelos baixos valores dos desvios apresentados na faixa de interesse para os levantamentos experimentais, conforme se observa nas tabelas IV.1 e IV.2.

Em seguida foi testado o funcionamento da aparelhagem determinando-se dados de equilíbrio líquido-vapor de um sistema binário conhecido e com dados experimentais considerados termodinamicamente consistentes, na compilação do Dechema . O sistema escolhido foi ciclohexano x n-heptano (Black, 1959), cujos dados foram obtidos à pressão de 760 mmHg. Os dados de Black são mostrados no Apêndice A.

Os dados obtidos no laboratório são mostrados na tabela IV.3 abaixo.

Tabela IV.3
Dados obtidos em laboratório para o ciclohexano x n-heptano

X_{CC6}	Y_{CC6}	Temp.(K)	Δy
0	0	371,35	
0,1267	0,1981	368,45	-0,0034
0,2371	0,3406	366,44	-0,0016
0,2728	0,3953	365,40	0,0084
0,4063	0,5404	363,05	0,0019
0,4891	0,6244	361,52	0,0034
0,6070	0,7255	359,40	-0,0022
0,6652	0,7747	358,55	-0,0017
0,6871	0,8054	357,61	0,0112
0,7716	0,8486	356,89	-0,0083
0,9575	0,9763	353,95	0,0061
1	1	353,89	
Desvio médio absoluto			0,00481

Na última coluna a direita da tabela IV.3 são dados os desvios ponto a ponto obtidos no teste de consistência termodinâmica de Fredenslund, calculados pelo programa Fortran TCT de cálculo da consistência termodinâmica pelo método do ponto. Foi obtido o desvio médio de 0,00481 para a composição da fase vapor. Na figura IV.4 os desvios na composição da fase vapor são plotados em função da composição da fase líquida, revelando uma distribuição aleatória. Como o desvio médio é inferior à 0,01 e há um bom espalhamento dos desvios em cada ponto, os dados são considerados consistentes. Os dados de componente puro utilizados no programa TCT de todos os compostos utilizados são apresentados no Apêndice B.

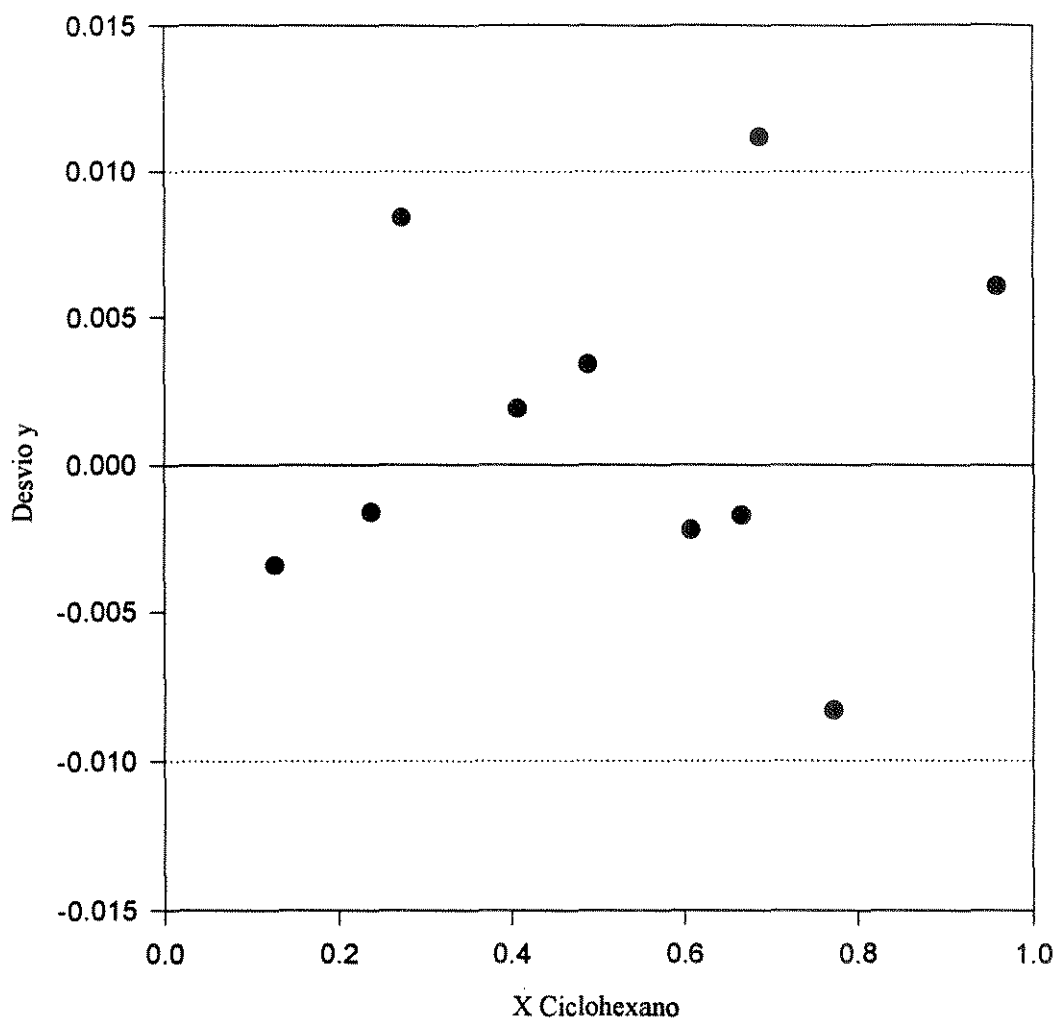


Figura IV.4
Espalhamento dos desvios em y do Ciclohexano x Nheptano

As linhas pontilhadas representam os limites do erro experimental calculado no apêndice C, demonstrando a boa qualidade dos dados plotados e o bom espalhamento dos desvios, o que não ocorreu com os desvios dos dados levantados por Brown, como se pode ver no Apêndice A, que indicam a existência de erro sistemático.

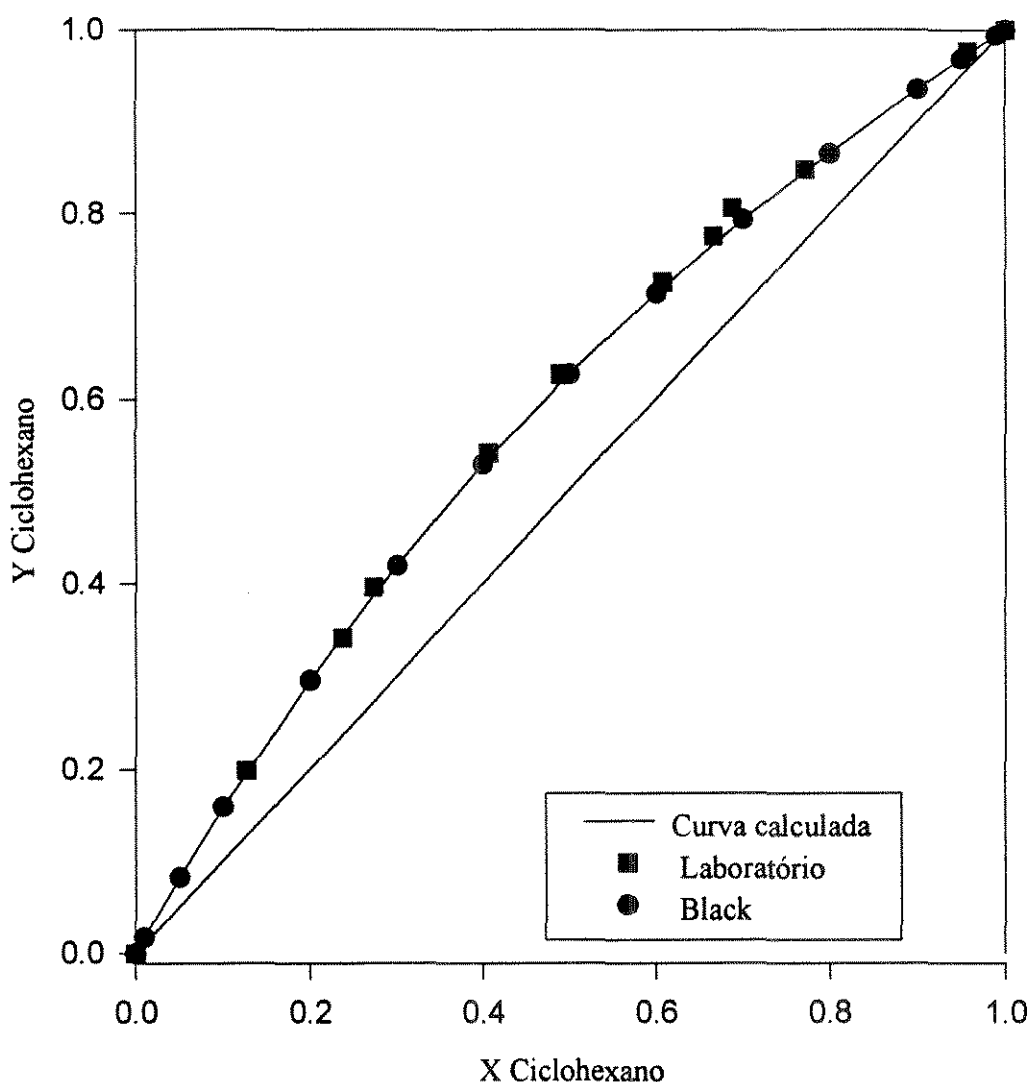


Figura IV.5
Dados XY do Ciclohexano x Nheptano à 760 mmHg

Nas figuras IV.5 e IV.6 são comparados os dados obtidos neste trabalho com aqueles de Black. A curva calculada foi obtida com parâmetros da equação UNIQUAC, com parâmetros determinados a partir dos dados de Black. Os dois conjuntos de dados concordam dentro dos limites do erro experimental calculado no apêndice C.

Como os resultados obtidos foram considerados de ótima qualidade, foi considerado que todas as modificações estruturais e melhorias nos medidores

realizadas tornaram o conjunto experimental apto a realizar o levantamento dos dados experimentais dos sistemas contendo álcool alílico.

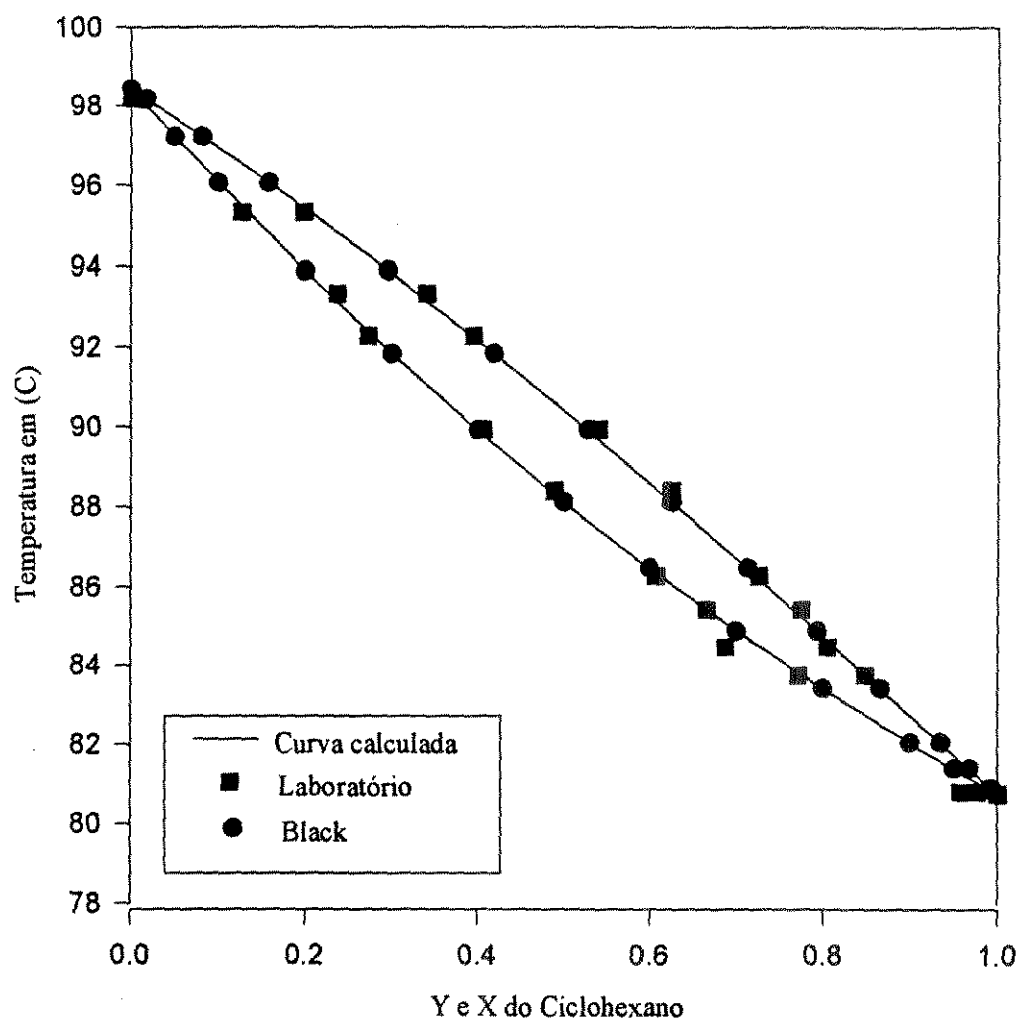


Figura IV.6
Dados TXY do Ciclohexano x Nheptano à 760 mmHg

IV.3 MEDIDAS COM SISTEMAS CONTENDO ÁLCOOL ALÍLICO

Na tabela IV.4 são apresentados as constantes de Antoine dos binários envolvidos no trabalho experimental, obtidas da regressão dos dados de pressão de vapor experimentais. Na equação a temperatura é em graus Kelvin e a pressão em mmHg.

Tabela IV.4
Constantes de Antoine para compostos envolvidos

Cte.	Álcool Alílico	Acetonitrila	Acetona	N-hexano
A	21,00797	16,49188	16,39994	17,23459
B	5438,562	3132,031	-2792,20	3451,389
C	8,316872	-37,3173	-43,3241	-16,6867

Nas tabelas IV.5, IV.6 e IV.7 são apresentados os resultados dos levantamentos das pressões de vapor do álcool alílico, acetonitrila e n-hexano utilizados na regressão das constantes de Antoine, e sua comparação com o cálculo realizado pela equação de Antoine com parâmetros sugeridos pelo Dechema.

Tabela IV.5
Pressão de vapor do Álcool Alílico

Pressão mbar	Temperatura exp. (°C)	Temperatura Dech. (°C)	Desvio absoluto
100	44,52	44,18	-0,34
151	52,32	52,75	0,43
200	58,66	58,78	0,12
300	67,41	67,78	0,37
400	73,90	74,39	0,49
500	79,12	79,64	0,52
600	83,54	84,02	0,48
700	87,37	87,79	0,42
800	90,78	91,11	0,33
900	93,83	94,07	0,24
1013	96,87	97,08	0,21

Tabela IV.6
Pressão de vapor da Acetonitrila

Pressão mbar	Temperatura exp. (°C)	Temperatura Dech. (°C)	Desvio absoluto
100	20,32	20,73	0,41
150	29,94	29,76	-0,18
200	37,21	36,54	-0,67
300	47,24	46,68	-0,56
400	54,03	54,31	0,28
500	61,27	60,51	-0,76
600	64,67	65,77	1,10
700	71,58	70,35	-1,23
800	74,25	74,43	0,18
900	79,15	78,11	-1,04
1013	81,22	81,90	0,68

Tabela IV.7
Pressão de vapor do N-hexano

Pressão mbar	Temperatura °C	Temperatura Dech. (°C)	Desvio absoluto
200	25,74	24,81	-0,93
253,3	31,66	30,37	-1,29
300	35,51	34,51	-1,00
350	40,47	38,40	-2,07
400	42,65	41,86	-0,79
450	45,68	44,99	-0,69
500	48,54	47,86	-0,68
550	51,31	50,50	-0,81
600	53,90	52,96	-0,94
650	56,58	55,26	-1,32
700	57,80	57,42	-0,38
750	59,93	59,47	-0,46
800	61,98	61,41	-0,57
840	63,65	62,90	-0,75
870	64,55	63,97	-0,58
900	65,62	65,02	-0,60
940	66,97	66,38	-0,59
1000	68,40	68,33	-0,07
1014	68,78	68,77	-0,01

Devido a pequena faixa de temperatura coberta pelas curvas de equilíbrio líquido-vapor do álcool alílico com a acetonitrila, foi feito o levantamento de duas curvas experimentais do binário, a fim de cobrir a faixa de temperatura desejada. Os resultados são apresentados nas tabelas IV.8 e IV.9 e nas figuras IV.7 e IV.8.

Tabela IV.8

Dados do binário Acetonitrila x Álcool Alílico na pressão de 760 mmHg

X_{ACN}	Y_{ACN}	Temp.(K)
Lab.	Lab.	
0	0	369,91
0,0503	0,1353	368,10
0,0797	0,1999	366,68
0,0819	0,2093	365,55
0,1611	0,3398	363,50
0,2447	0,4441	361,14
0,3574	0,5464	358,81
0,3963	0,5792	358,43
0,4131	0,5816	358,30
0,4461	0,6111	357,40
0,4927	0,6431	357,25
0,5646	0,6866	356,55
0,5706	0,6752	356,45
0,6100	0,7096	355,75
0,6738	0,7474	355,63
0,6955	0,7653	355,55
0,7589	0,8053	355,05
0,7922	0,8304	354,91
0,8421	0,8657	354,76
0,8909	0,9045	354,69
0,9747	0,9754	354,55
1	1	354,37

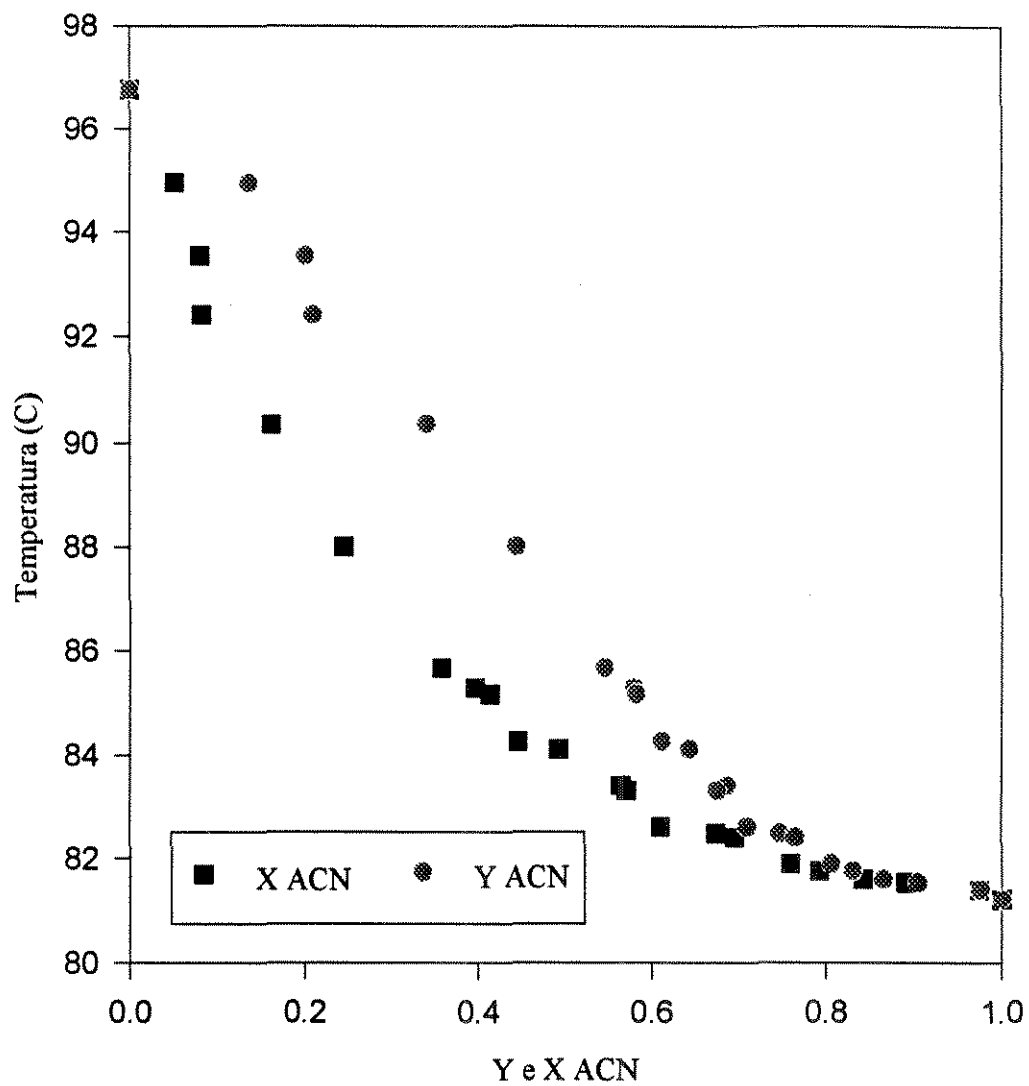


Figura IV.7
Dados TXY da Acetonitrila x Álcool alílico à 760 mmHg

Tabela IV.9

Dados do binário Acetonitrila x Álcool Alílico na pressão de 232,58 mmHg

X_{ACN}	Y_{ACN}	Temp.(K)
Lab.	Lab.	
0	0	340,83
0,0616	0,1924	337,97
0,1009	0,3014	335,74
0,1323	0,3752	334,14
0,1644	0,4292	332,82
0,2620	0,5514	329,75
0,4019	0,6612	326,71
0,4622	0,6868	325,72
0,4627	0,7094	325,70
0,5359	0,7403	324,71
0,5869	0,7596	324,12
0,6953	0,8131	323,08
0,7673	0,8502	322,44
0,8579	0,8989	321,93
0,9103	0,9316	321,57
0,9580	0,9664	321,36
1	1	321,19

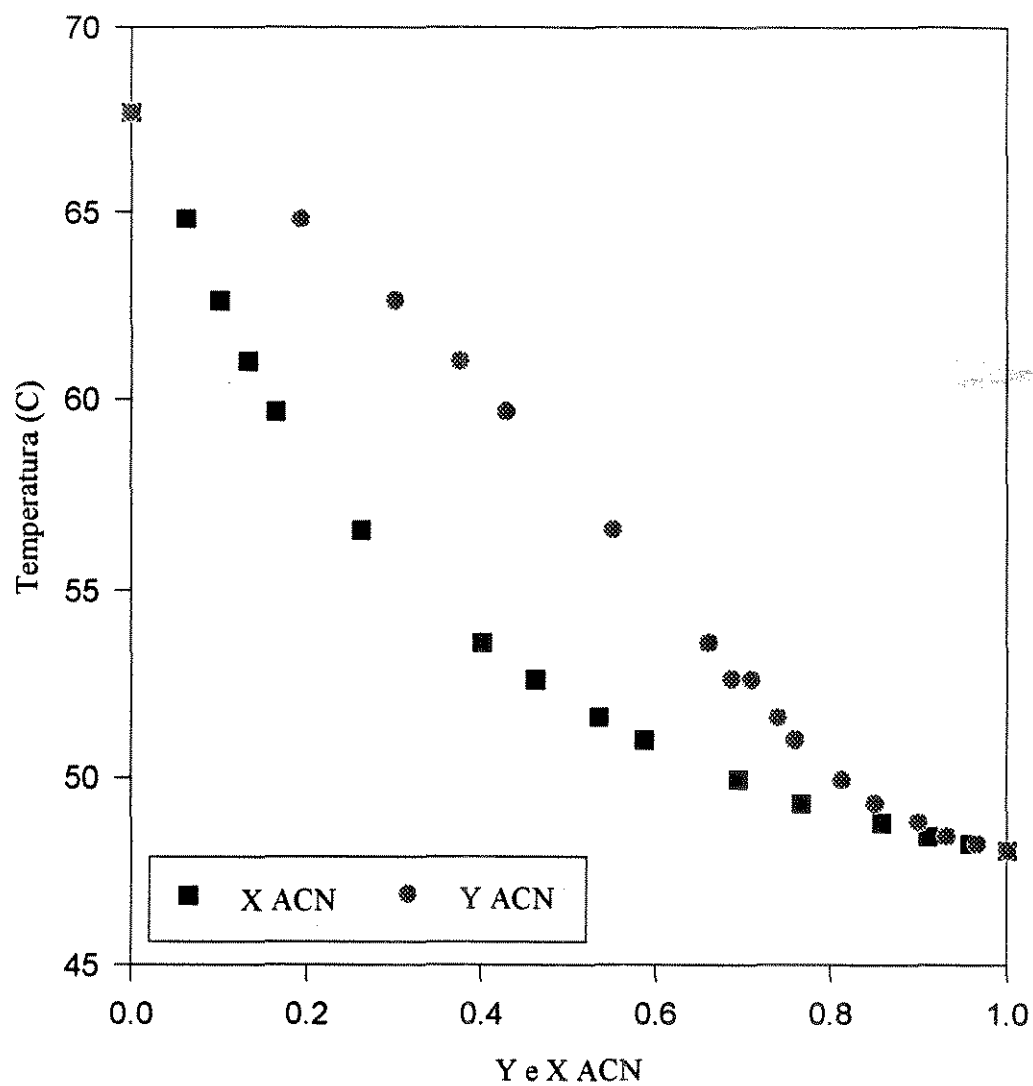


Figura IV.8
Dados TXY da Acetonitrila x Álcool alílico à 232,58 mmHg

Os dados obtidos para o binário acetona x álcool alílico são apresentados na tabela IV.10 e na figura IV.9.

Tabela IV.10
Dados do binário Acetona x Álcool Alílico na pressão de 760 mmHg

X_{Acetona}	Y_{Acetona}	Temp.(K)
Lab.	Lab.	
0	0	370,04
0,1019	0,3208	361,98
0,1412	0,4144	360,06
0,1764	0,4585	358,26
0,1924	0,5005	357,45
0,3495	0,7155	348,80
0,4462	0,8015	344,69
0,4883	0,8339	342,83
0,4938	0,8214	342,98
0,5878	0,8803	339,67
0,5943	0,8959	338,47
0,6405	0,9033	337,03
0,6768	0,9235	335,68
0,7027	0,9278	334,92
0,7476	0,9538	332,85
0,8437	0,9748	331,54
0,8602	0,9722	331,14
0,9573	0,9871	330,00
0,9588	0,9916	329,80
1	1	329,20

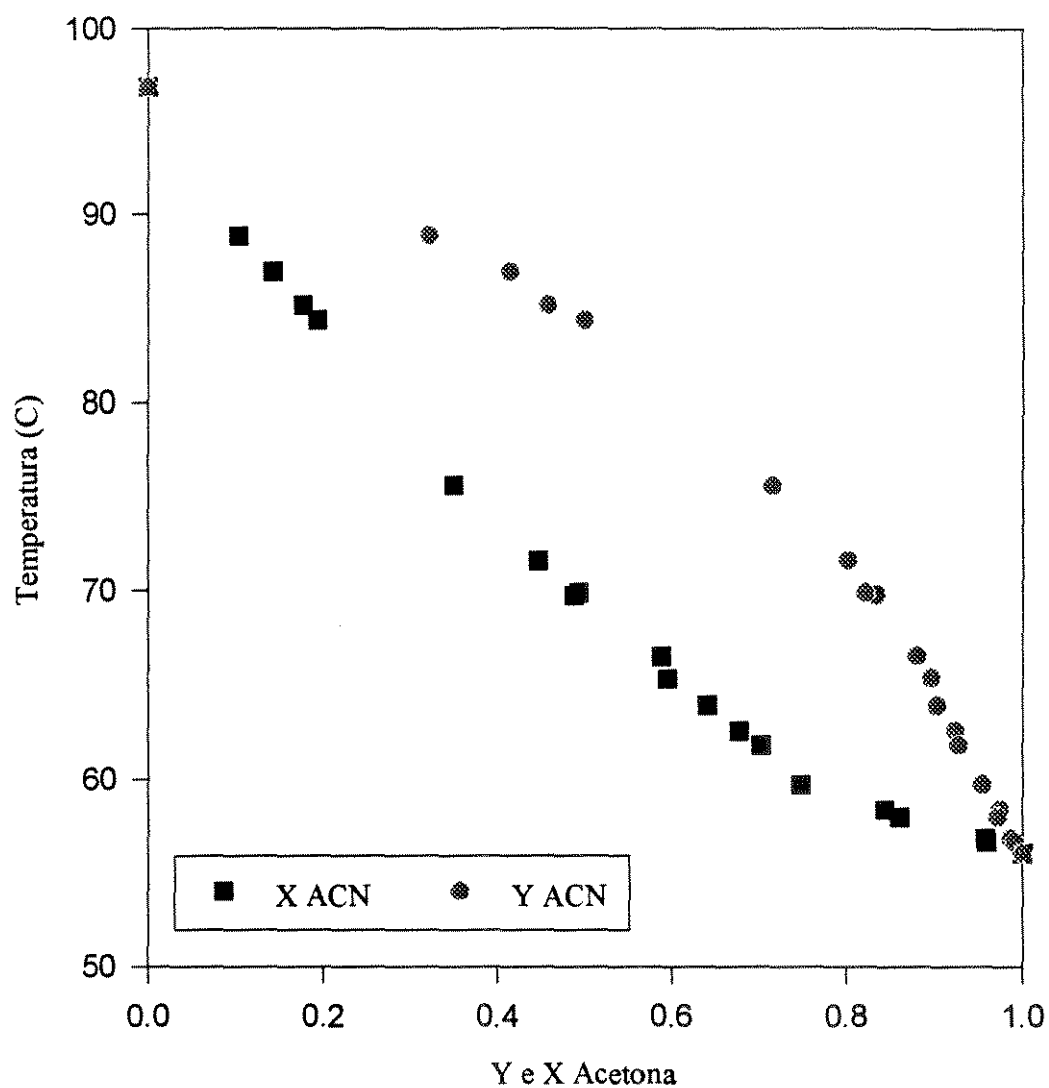


Figura IV.9
Dados TXY da Acetona x Álcool alílico à 760 mmHg

Os dados obtidos para o binário álcool alílico x N-hexano são apresentados na tabela IV.11 e na figura IV.10.

Tabela IV.11
Dados do binário Álcool Alílico x N-hexano na pressão de 375,12 mmHg

X_{AA}	Y_{AA}	Temp.(K)
Lab.	Lab.	
0.	0.	320,93
0,0639	0,1243	318,64
0,0816	0,1477	318,61
0,3509	0,1552	318,6
0,4722	0,155	318,28
0,5999	0,1732	319,71
0,6893	0,1888	320,18
0,7644	0,2095	322,58
0,7777	0,2189	322,22
0,8238	0,2325	323,83
0,9322	0,4386	334,9
0,9426	0,4774	337,39
0,9617	0,5974	341,19
0,9681	0,6521	342,65
0,9691	0,6594	343,14
0,9692	0,6608	343,23
0,9751	0,7104	344,97
0,9785	0,7418	345,68
0,9789	0,7505	346,69
0,9803	0,7669	346,71
0,9894	0,8644	349,73
0,9917	0,9044	350,3
0,9965	0,9536	350,61
0,9994	0,9971	352,24
1	1	351,88

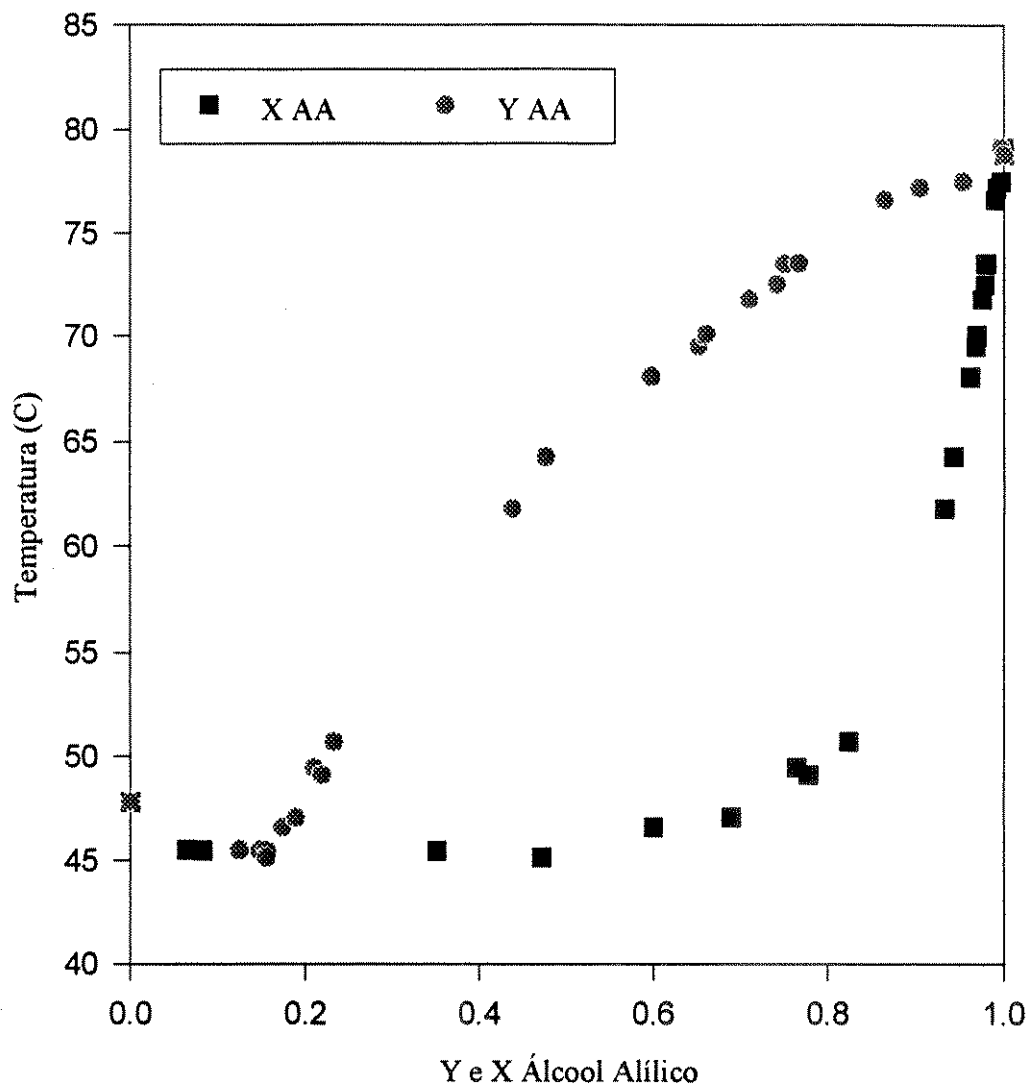


Figura IV.10
Dados TXY do Álcool Alílico x N-hexano à 375,12 mmHg

CAPÍTULO V

INTERPRETAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

V.1 TESTE DE CONSISTÊNCIA TERMODINÂMICA

Os dados passaram no teste de consistência termodinâmica cujos resultados são apresentados na tabela V.1.

Tabela V.1

Resultados dos testes de consistência termodinâmica

SISTEMA	Δy
Álcool Alílico x Acetonitrila (760 mmHg)	0,00483
Álcool Alílico x Acetonitrila (232,58 mmHg)	0,00418
Álcool Alílico x Acetona (760 mmHg)	0,00578
Álcool Alílico x N-hexano (375,12 mmHg)	0,00314

Nas tabelas V.2, V.3, V.4 e V.5 são apresentados os desvios apresentados pelos dados experimentais, com relação aos valores obtidos do programa de consistência termodinâmica. A seguir, também são apresentados as figuras V.1, V.2, V.3 e V.4 de espalhamento dos dados, que revelam uma distribuição aleatória dos desvios, que caem dentro da faixa do erro experimental das medidas de composição do vapor de $\pm 0,01$, de acordo com o critério de Fredenslund (1977).

Tabela V.2
Desvios dos dados da Acetonitrila x Álcool alílico à 760 mmHg

X_{ACN}	Y_{ACN}	Δy
Lab.	Lab.	TCT
0	0	
0,0503	0,1353	0,0036
0,0797	0,1999	0,0013
0,0819	0,2093	0,0044
0,1611	0,3398	-0,0057
0,2447	0,4441	-0,0068
0,3574	0,5464	-0,0038
0,3963	0,5792	0,0018
0,4131	0,5816	-0,0069
0,4461	0,6111	0
0,4927	0,6431	0,0039
0,5646	0,6866	0,004
0,5706	0,6752	-0,0111
0,6100	0,7096	-0,001
0,6738	0,7474	-0,001
0,6955	0,7653	0,0037
0,7589	0,8053	0,0038
0,7922	0,8304	0,0074
0,8421	0,8657	0,0089
0,8909	0,9045	0,0117
0,9747	0,9754	0,0057
1	1	
Desvio medio absoluto		0,00483

Os dois pontos que apresentaram desvios acima do erro experimental, foram considerados pois estavam apenas 0,001 acima desse erro, e considerando os baixos desvios do conjunto dos dados.

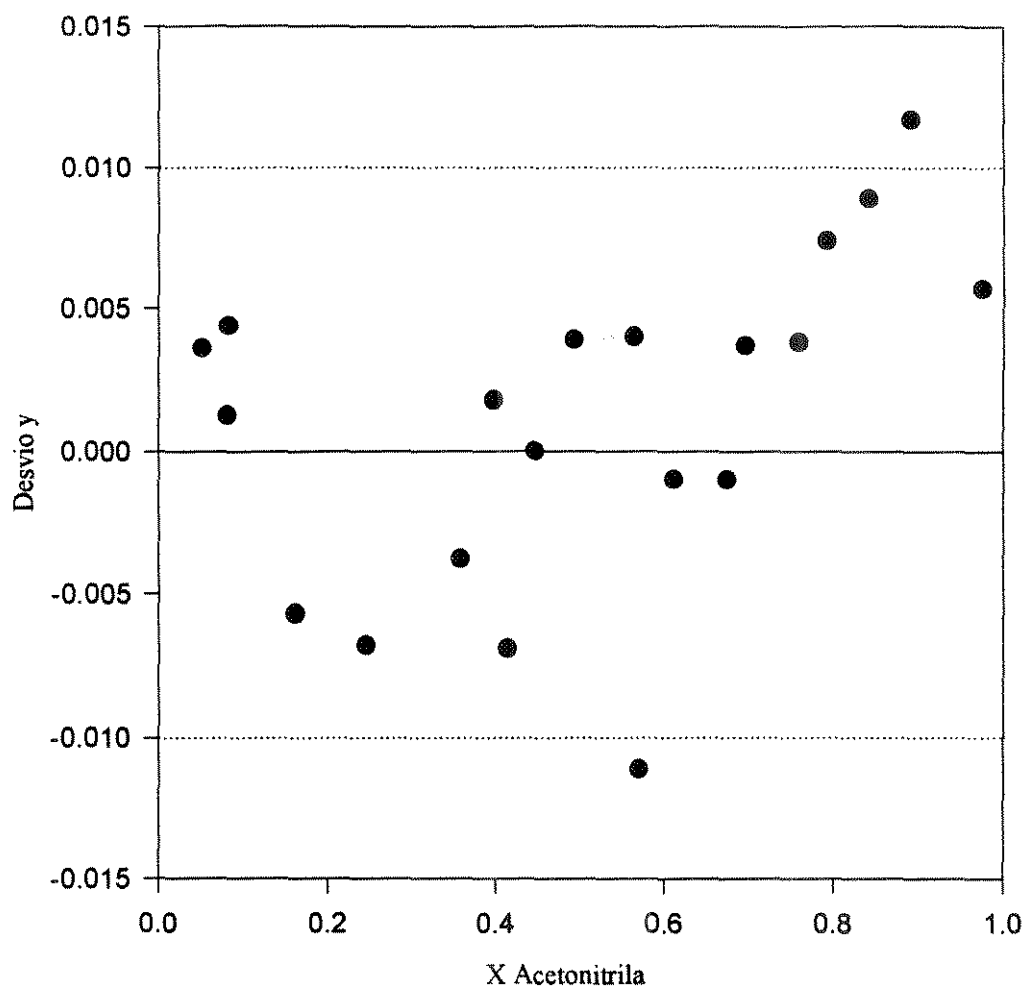


Figura V.1
Desvios dos dados de Acetonitrila x Álcool alílico à 760 mmHg

Tabela V.3
Desvios dos dados da Acetonitrila x Álcool alílico à 232,58 mmHg

X_{ACN}	Y_{ACN}	Δy
Lab.	Lab.	TCT
0	0	
0,0616	0,1924	-0,0026
0,1009	0,3014	-0,0014
0,1323	0,3752	0,0018
0,1644	0,4292	-0,0030
0,2620	0,5514	-0,0037
0,4019	0,6612	-0,0039
0,4622	0,6868	-0,0160
0,4627	0,7094	0,0062
0,5359	0,7403	-0,0033
0,5869	0,7596	-0,0091
0,6953	0,8131	-0,0027
0,7673	0,8502	0,0031
0,8579	0,8989	0,0035
0,9103	0,9316	0,0001
0,9580	0,9664	-0,0021
1	1	
Desvio medio abs.		0,00418

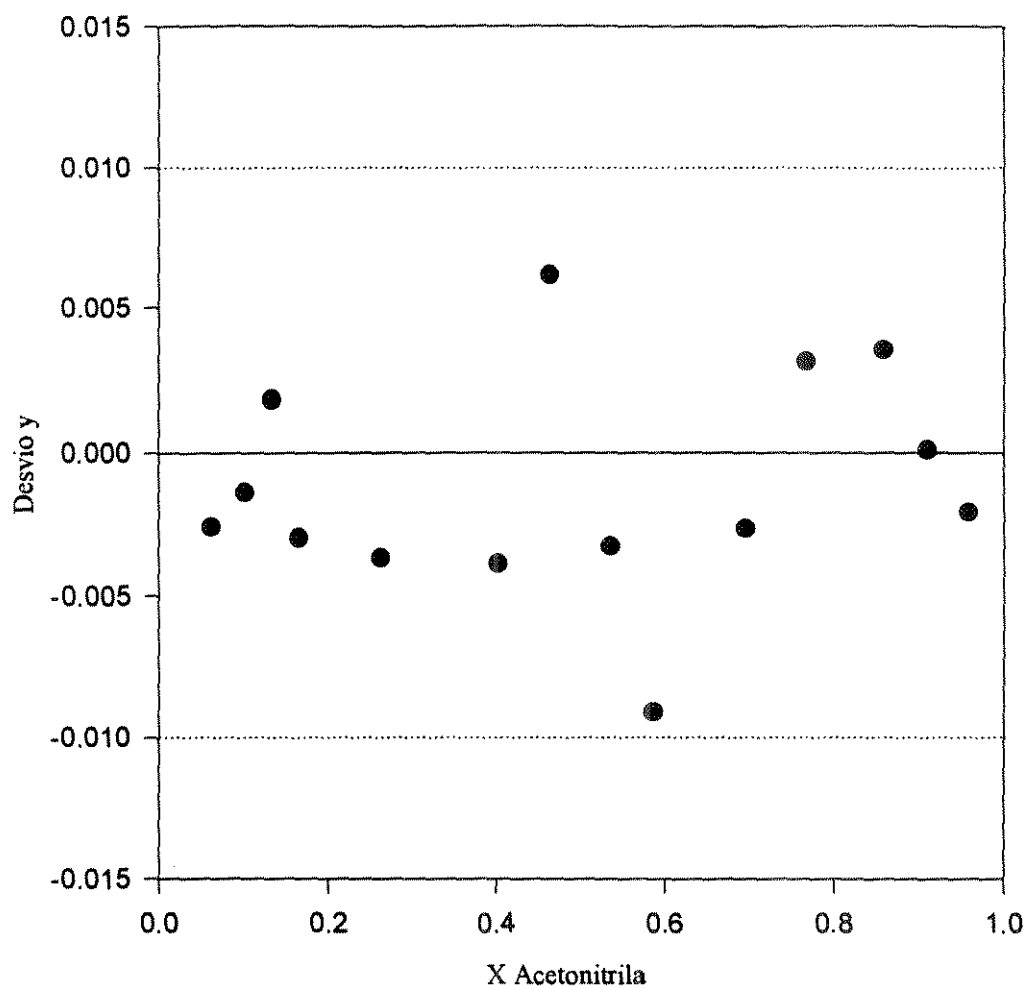


Figura V.2
Desvios dos dados de Acetonitrila x Álcool alílico à 232,58 mmHg

Tabela V.4
Desvios dos dados da Acetona x Álcool alílico à 760 mmHg

X_{Acetona}	Y_{Acetona}	Δy
Lab.	Lab.	TCT
0	0	
0,1019	0,3208	-0,0094
0,1412	0,4144	0,0103
0,1764	0,4585	-0,0071
0,1924	0,5005	0,0081
0,3495	0,7155	0,0054
0,4462	0,8015	0,0044
0,4883	0,8339	0,0066
0,4938	0,8214	-0,0088
0,5878	0,8803	-0,0033
0,5943	0,8959	0,0078
0,6405	0,9033	-0,0054
0,6768	0,9235	0,0004
0,7027	0,9278	-0,0043
0,7476	0,9538	0,0077
0,8437	0,9748	0,0086
0,8602	0,9722	0,0033
0,9573	0,9871	0,0026
0,9588	0,9916	0,0067
1	1	
Desvio medio abs.		0,00578

O dado que apresentou desvio acima do erro experimental foi considerado, pois está apenas 0,0003 acima desse erro, e considerando os baixos desvios do conjunto dos dados.

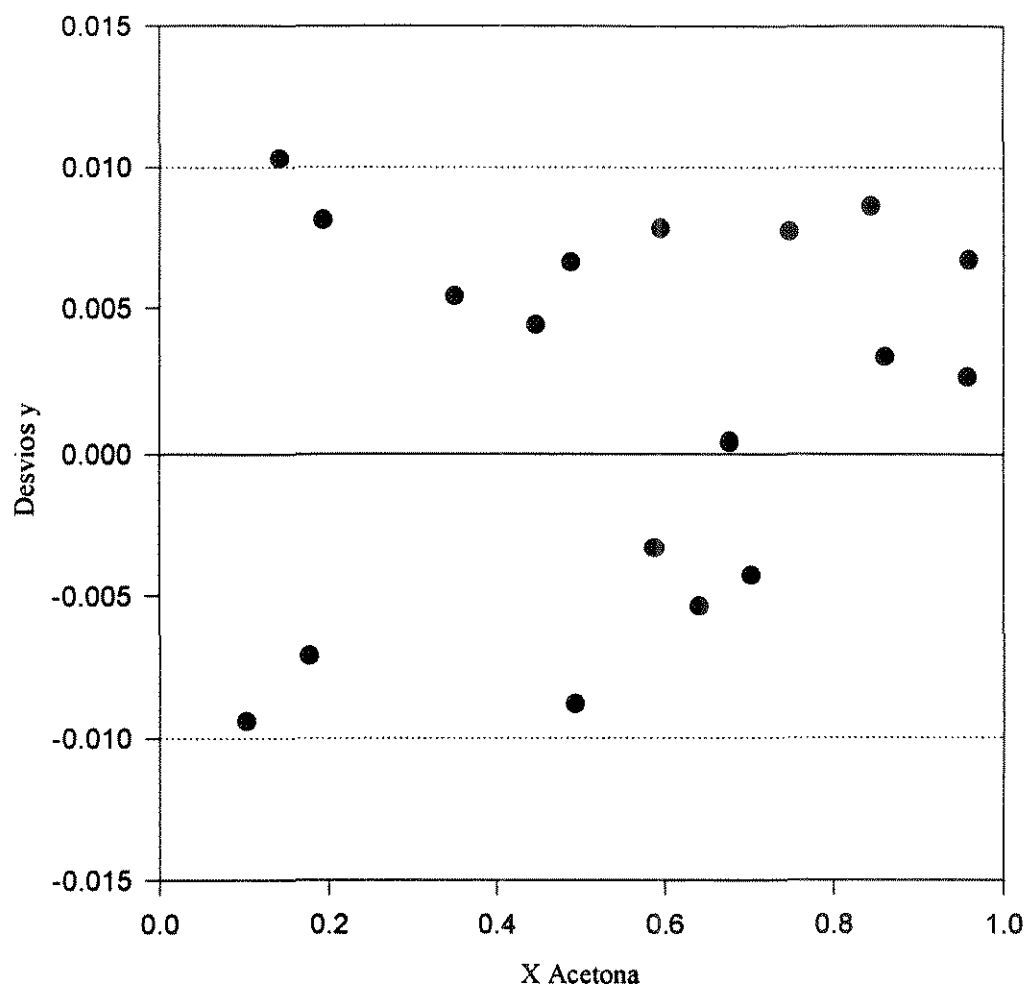


Figura V.3
Desvios dos dados de Acetona x Álcool alílico à 760 mmHg

Tabela V.5
Desvios dos dados do Álcool Alílico x N-hexano à 375,12 mmHg

X_{AA}	Y_{AA}	Δy
Lab.	Lab.	TCT
0	0	
0,0639	0,1243	-0,0023
0,0816	0,1477	0,0052
0,3509	0,1552	0,0039
0,4722	0,155	-0,0012
0,5999	0,1732	-0,0026
0,6893	0,1888	-0,0013
0,7644	0,2095	-0,0009
0,7777	0,2189	0,0055
0,8238	0,2325	-0,0042
0,9322	0,4386	0,0012
0,9426	0,4774	-0,0094
0,9617	0,5974	-0,0043
0,9681	0,6521	0,0014
0,9691	0,6594	-0,0003
0,9692	0,6608	0,0001
0,9751	0,7104	-0,0028
0,9785	0,7418	-0,0034
0,9789	0,7505	-0,0009
0,9803	0,7669	0,0024
0,9894	0,8644	-0,0006
0,9917	0,9044	0,0120
0,9965	0,9536	0,0011
0,9994	0,9971	0,0053
1	1	
Desvio medio abs.		0,003143

O dado que apresentou desvio acima do erro experimental foi considerado, pois está apenas 0,002 acima desse erro, e considerando os baixos desvios do conjunto dos dados.

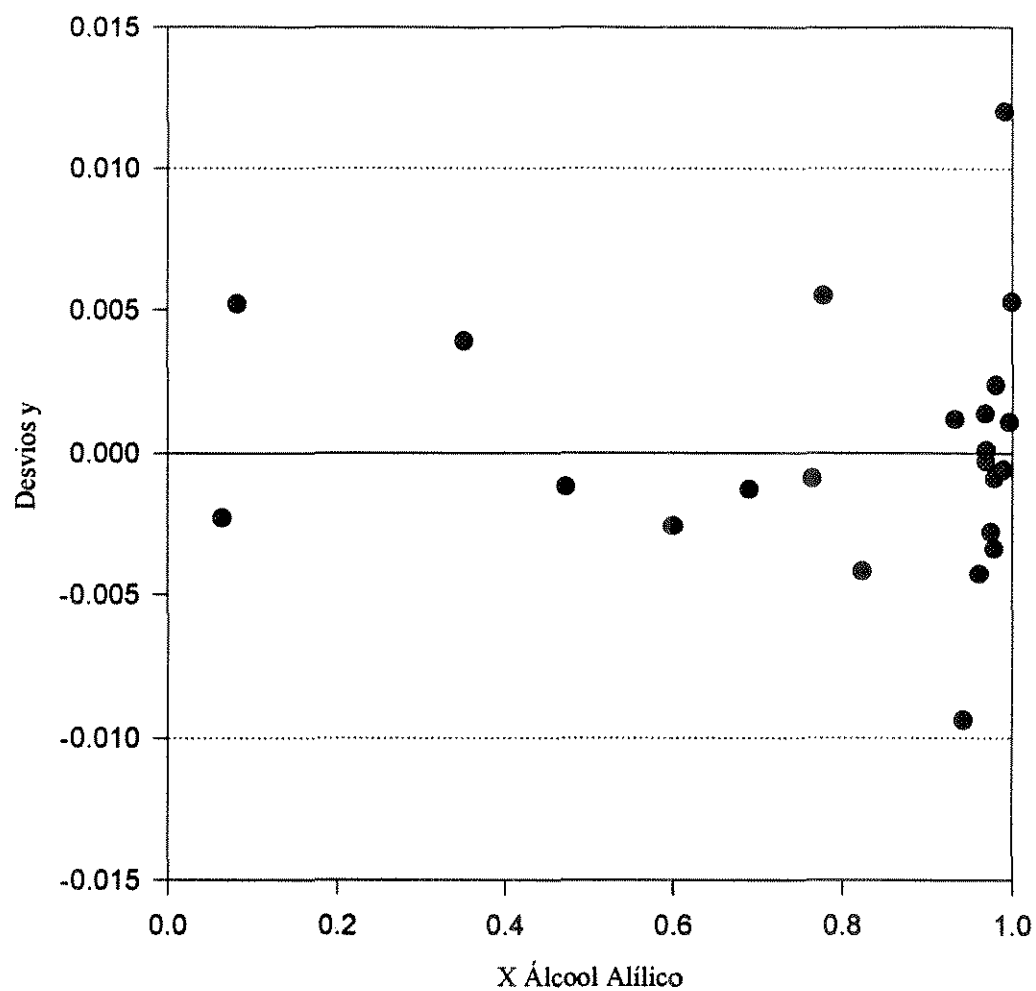


Figura V.4
Desvios dos dados de Álcool alílico x N-hexano à 375,12 mmHg

V.2 PARÂMETROS UNIFAC

Os dados experimentais obtidos neste trabalho foram comparados com os resultados de predição com o método UNIFAC e suas modificações, com parâmetros da literatura, em seguida foram realizadas regressões de novos parâmetros UNIFAC utilizando os dados experimentais.

Os dados experimentais (Lab.) do binário Acetonitrila x Álcool Alílico na pressão de 760 mmHg são comparados com os valores preditos nas tabelas V.6 e V.7. Na primeira, são comparados dados de concentração do vapor e na segunda os valores de temperatura.

Tabela V.6
Dados XY da Acetonitrila x Álcool alílico à 760 mmHg

X_{ACN}	Y_{ACN}	Y_{ACN}	Y_{ACN}	Y_{ACN}
Lab.	Lab.	UNIFAC	UNIFAC Dortmund	UNIFAC Lyngby
0	0	0	0	0
0,0503	0,1353	0,0855	0,1363	0,0878
0,0797	0,1999	0,1327	0,1999	0,1364
0,0819	0,2093	0,1362	0,2043	0,1399
0,1611	0,3398	0,2535	0,3348	0,2604
0,2447	0,4441	0,3637	0,4333	0,3729
0,3574	0,5464	0,4932	0,5322	0,5033
0,3963	0,5792	0,5335	0,5611	0,5433
0,4131	0,5816	0,5503	0,5730	0,5599
0,4461	0,6111	0,5823	0,5957	0,5914
0,4927	0,6431	0,6253	0,6263	0,6334
0,5646	0,6866	0,6874	0,6719	0,6934
0,5706	0,6752	0,6924	0,6757	0,6982
0,6100	0,7096	0,7243	0,7003	0,7287
0,6738	0,7474	0,7737	0,7407	0,7756
0,6955	0,7653	0,7899	0,7547	0,7910
0,7589	0,8053	0,8358	0,7969	0,8347
0,7922	0,8304	0,8592	0,8203	0,8572
0,8421	0,8657	0,8937	0,8573	0,8905
0,8909	0,9045	0,9268	0,8964	0,9232
0,9747	0,9754	0,9830	0,9734	0,9815
1	1	1	1	1
Desvio Abs. Mín.		0,0008	0	0,0061
Desvio Abs. Máx.		0,0863	0,0181	0,0794
Desvio Abs. Méd.		0,0367	0,0087	0,0335

Os desvios apresentados para a composição molar da fase vapor, são desvios absolutos em módulo entre os valores obtidos em laboratório e os valores preditos. Na figura V.5 os dados experimentais e preditos de concentração do vapor são comparados graficamente. A comparação dos dados de temperatura é feita na figura V.6.

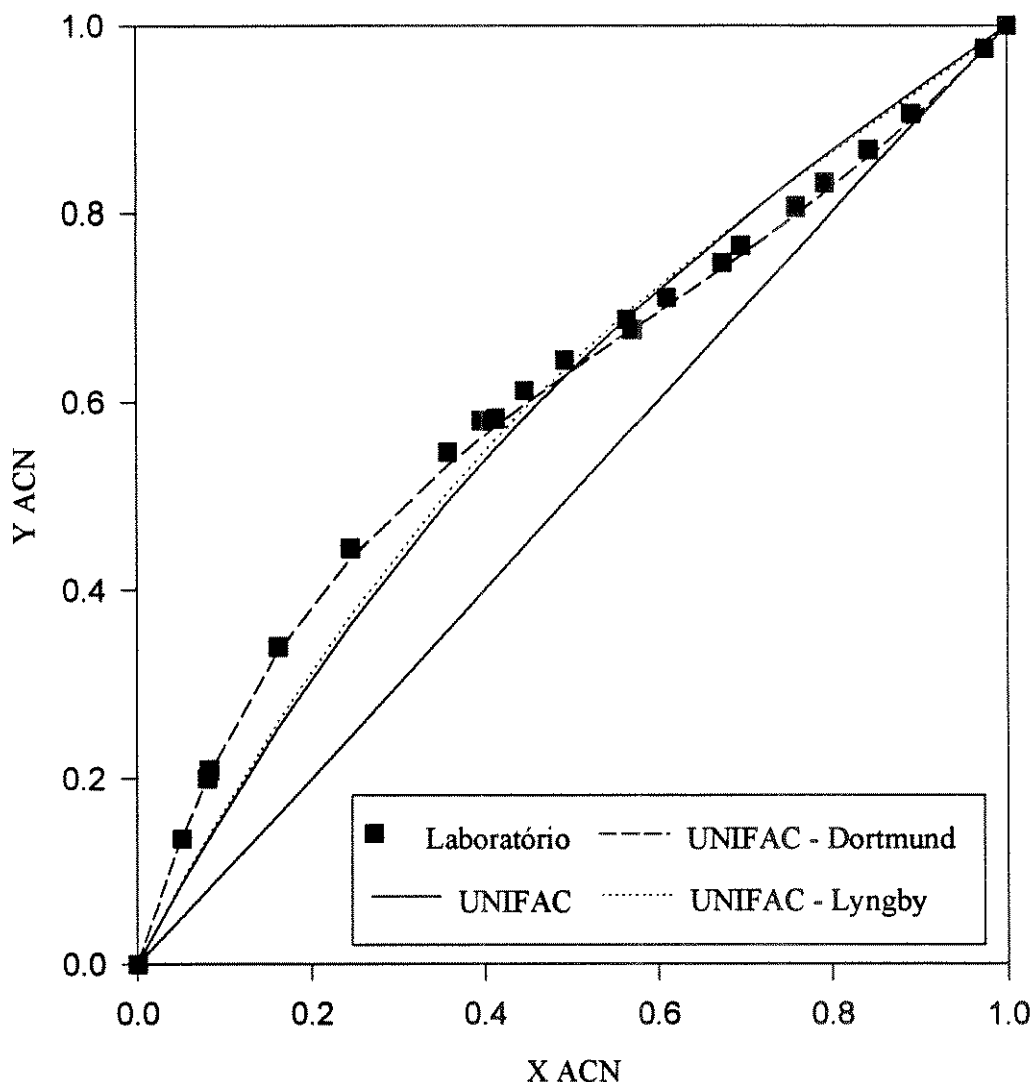


Figura V.5
Dados XY de Acetonitrila x Álcool alílico à 760 mmHg

A modificação do método UNIFAC de Dortmund apresentou os melhores resultados, prevendo com bastante qualidade o comportamento dos dados experimentais.

Essa modificação conta com uma base de dados mais completa, devido a sua constante atualização pelo Dortmund Data Bank, o que multiplica sua capacidade de predição

Os dados de temperatura (Temp.) em função da composição molar da fase líquida são apresentados em graus Celsius em todas as tabelas.

Tabela V.7
Dados TX da Acetonitrila x Álcool alílico à 760 mmHg

X_{ACN}	Temp.	Temp.	Temp.	Temp.
Lab.	Lab.	UNIFAC	UNIFAC Dortmund	UNIFAC Lyngby
0	96,76	97,07	97,07	97,07
0,0503	94,95	96,01	94,35	95,96
0,0797	93,53	95,40	93,02	95,32
0,0819	92,40	95,35	92,93	95,27
0,1611	90,35	93,78	90,09	93,59
0,2447	87,99	92,21	87,90	91,89
0,3574	85,66	90,25	85,78	89,76
0,3963	85,28	89,60	85,20	89,07
0,4131	85,15	89,33	84,97	88,79
0,4461	84,25	88,81	84,54	88,23
0,4927	84,10	88,09	84,00	87,48
0,5646	83,40	87,03	83,27	86,39
0,5706	83,30	86,94	83,22	86,31
0,6100	82,60	86,38	82,88	85,75
0,6738	82,48	85,51	82,39	84,90
0,6955	82,40	85,22	82,25	84,63
0,7589	81,90	84,39	81,88	83,87
0,7922	81,76	83,97	81,72	83,49
0,8421	81,61	83,35	81,54	82,95
0,8909	81,54	82,75	81,42	82,45
0,9747	81,40	81,76	81,41	81,69
1	81,22	81,47	81,47	81,47
Desvio Abs. Mínimo		0,31	0,01	0,29
Desvio Abs. Máximo		4,59	1,25	4,1
Desvio Abs. Médio		2,86	0,24	2,49

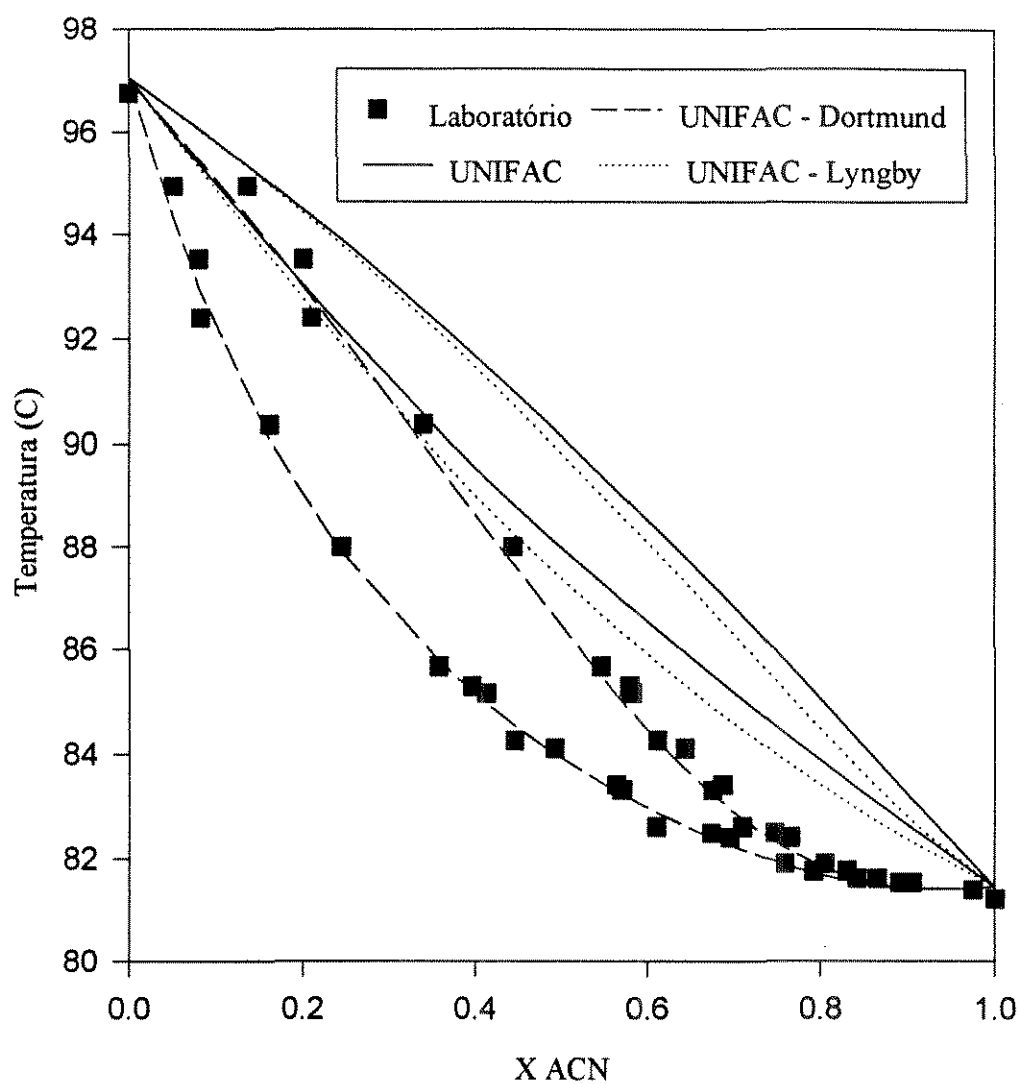


Figura V.6
Dados TXY de Acetonitrila x Álcool alílico à 760 mmHg

Neste gráfico fica evidente a superioridade da representação pela modificação de Dortmund do método UNIFAC.

Os dados experimentais (Lab.) do binário Acetonitrila x Álcool Alílico na pressão de 232,58 mmHg são comparados com os valores preditos nas tabelas V.8 e V.9. Na primeira, são comparados dados de concentração do vapor e na segunda os valores de temperatura.

Tabela V.8
Dados XY da Acetonitrila x Álcool alílico à 232,58 mmHg

X_{ACN}	Y_{ACN}	Y_{ACN}	Y_{ACN}	Y_{ACN}
Lab.	Lab.	UNIFAC	UNIFAC Dortmund	UNIFAC Lyngby
0	0	0	0	0
0,0616	0,1924	0,1382	0,2205	0,1454
0,1009	0,3014	0,2157	0,3155	0,2266
0,1323	0,3752	0,2725	0,3756	0,2855
0,1644	0,4292	0,3261	0,4266	0,3409
0,2620	0,5514	0,4660	0,5401	0,4831
0,4019	0,6612	0,6200	0,6474	0,6338
0,4622	0,6868	0,6739	0,6842	0,6850
0,4627	0,7094	0,6744	0,6845	0,6854
0,5359	0,7403	0,7323	0,7254	0,7394
0,5869	0,7596	0,7688	0,7525	0,7728
0,6953	0,8131	0,8381	0,8088	0,8362
0,7673	0,8502	0,8794	0,8469	0,8745
0,8579	0,8989	0,9280	0,8986	0,9213
0,9103	0,9316	0,9549	0,9318	0,9488
0,9580	0,9664	0,9789	0,9658	0,9752
1	1	1	1	1
Desvio Abs. Mín.		0,008	0,0002	0,0009
Desvio Abs. Máx.		0,1031	0,0281	0,0897
Desvio Abs. Méd.		0,0438	0,0086	0,0354

Os desvios apresentados para a composição molar da fase vapor, são desvios absolutos em módulo entre os valores obtidos em laboratório e os valores preditos.

Na figura V.7 os dados experimentais e preditos de concentração do vapor são comparados graficamente. A comparação dos dados de temperatura é feita na figura V.8.

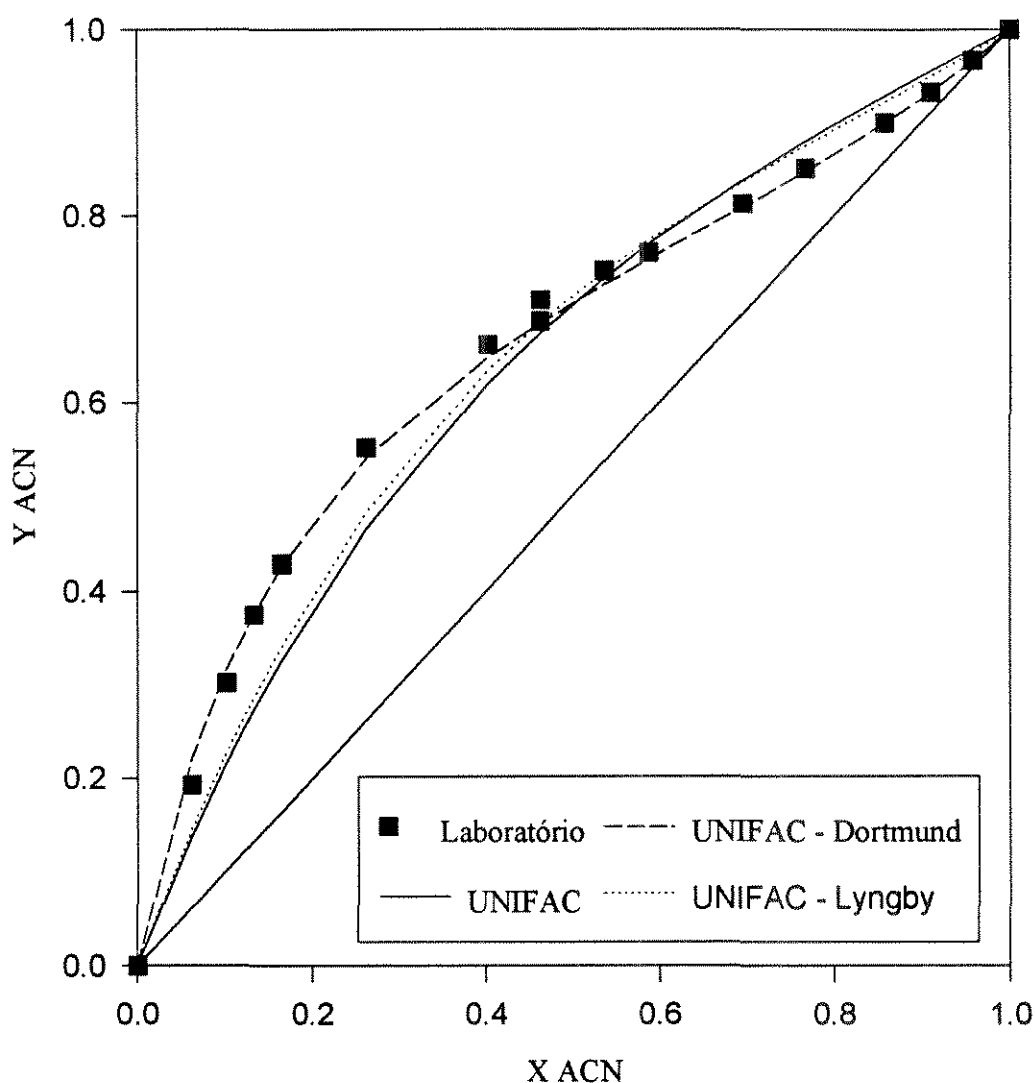


Figura V.7
Dados XY de Acetonitrila x Álcool alílico à 232,58 mmHg

Nesse dado a pressão mais baixa o UNIFAC Dortmund tem novamente a melhor representação dos dados.

Tabela V.9
Dados TX da Acetonitrila x Álcool alílico à 232,58 mmHg

X_{ACN}	Temp	Temp	Temp	Temp
Lab.	Lab.	UNIFAC	UNIFAC Dortmund	UNIFAC Lyngby
0	67,68	67,48	67,48	67,48
0,0616	64,82	65,54	63,22	65,37
0,1009	62,59	64,38	61,16	64,08
0,1323	60,99	63,48	59,78	63,09
0,1644	59,67	62,60	58,57	62,11
0,2620	56,60	60,11	55,74	59,37
0,4019	53,56	56,99	53,01	56,04
0,4622	52,57	55,79	52,11	54,80
0,4627	52,55	55,78	52,10	54,79
0,5359	51,56	54,42	51,15	53,44
0,5869	50,97	53,53	50,55	52,58
0,6953	49,93	51,75	49,44	50,94
0,7673	49,29	50,65	48,81	49,98
0,8579	48,78	49,33	48,12	48,88
0,9103	48,42	48,60	47,78	48,31
0,9580	48,21	47,94	47,53	47,79
1	48,04	47,37	47,37	47,37
Desvio Abs. Mínimo		0,18	0,20	0,10
Desvio Abs. Máximo		3,51	1,60	2,77
Desvio Abs. Médio		1,87	0,72	1,35

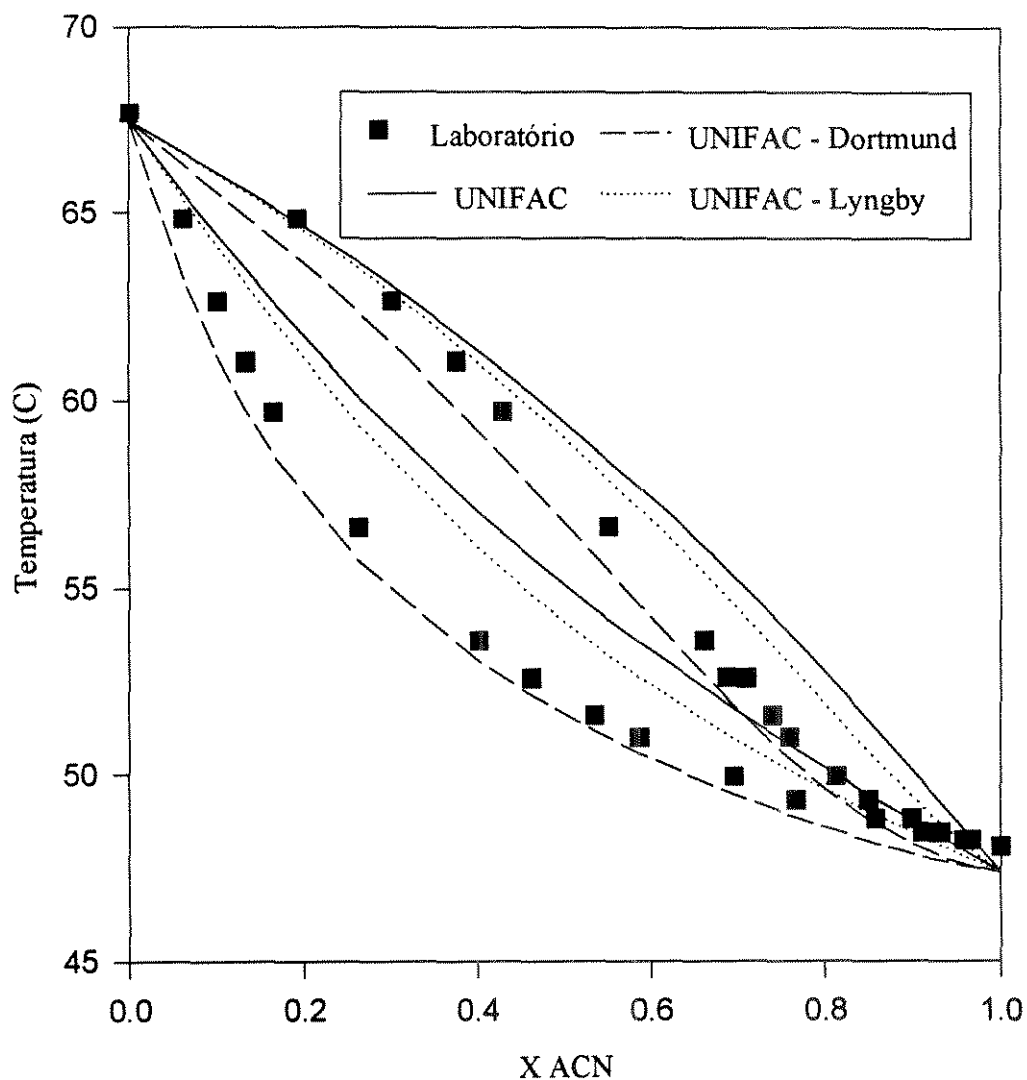


Figura V.8
Dados TXY de Acetonitrila x Álcool alílico à 232,58 mmHg

Nesta curva fica evidente que apesar do método UNIFAC Dortmund ter a melhor representação, ele não consegue representar perfeitamente os dados, principalmente na região com composição da acetonitrila próxima de 100%.

Os dados experimentais (Lab.) do binário Acetona x Álcool Alílico na pressão de 760 mmHg são comparados com os valores preditos nas tabelas V.10 e V.11. Na primeira, são comparados dados de concentração do vapor e na segunda os valores de temperatura.

Tabela V.10
Dados XY da Acetona x Álcool alílico à 760 mmHg

X _{Acetona} Lab.	Y _{Acetona} Lab.	Y _{Acetona} UNIFAC	Y _{Acetona} UNIFAC Dortmund	Y _{Acetona} UNIFAC Lyngby
0	0	0	0	0
0,1019	0,3208	0,3145	0,2619	0,3131
0,1412	0,4144	0,4052	0,3534	0,4052
0,1764	0,4585	0,4751	0,4284	0,4761
0,1924	0,5005	0,5036	0,4602	0,5052
0,3495	0,7155	0,7079	0,6961	0,7097
0,4462	0,8015	0,7869	0,7864	0,7872
0,4883	0,8339	0,8144	0,8167	0,8139
0,4938	0,8214	0,8177	0,8203	0,8171
0,5878	0,8803	0,8672	0,8732	0,8654
0,5943	0,8959	0,8702	0,8763	0,8683
0,6405	0,9033	0,8901	0,8968	0,8878
0,6768	0,9235	0,9043	0,9111	0,9018
0,7027	0,9278	0,9138	0,9205	0,9113
0,7476	0,9538	0,9292	0,9354	0,9266
0,8437	0,9748	0,9585	0,9630	0,9563
0,8602	0,9722	0,9632	0,9673	0,9611
0,9573	0,9871	0,9891	0,9905	0,9883
0,9588	0,9916	0,9895	0,9909	0,9887
1	1	1	1	1
Desvio Abs. Mín.		0,002	0,0007	0,0012
Desvio Abs. Máx.		0,0257	0,061	0,0276
Desvio Abs. Méd.		0,0122	0,0186	0,0134

Os desvios apresentados para a composição molar da fase vapor, são desvios absolutos em módulo entre os valores obtidos em laboratório e os valores preditos.

Na figura V.9 os dados experimentais e preditos de concentração do vapor são comparados graficamente. A comparação dos dados de temperatura é feita na figura V.10.

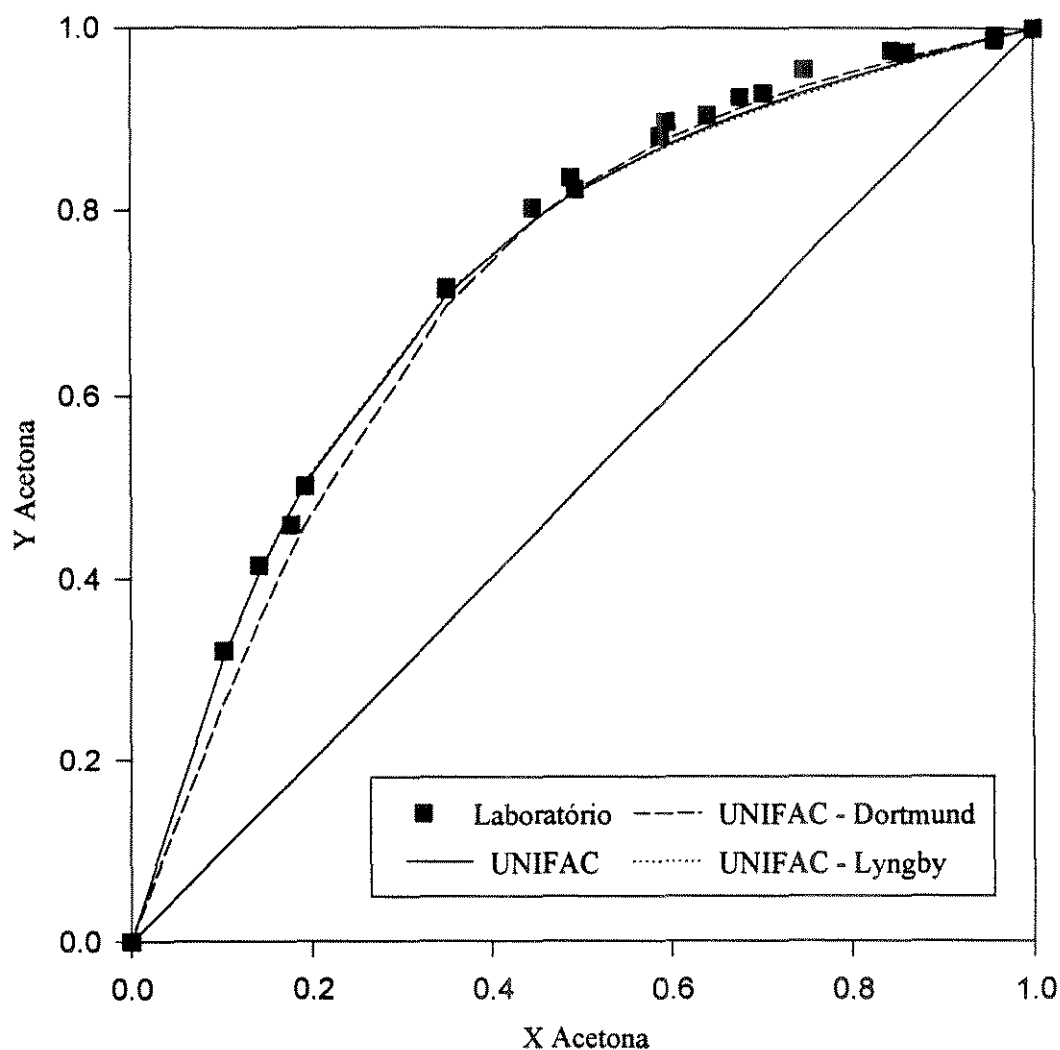


Figura V.9
Dados XY de Acetona x Álcool alílico à 760 mmHg

No caso desse binário os métodos de predição tem um resultado bem semelhante, sendo o método UNIFAC original responsável pelos resultados ligeiramente melhores.

Tabela V.11
Dados TX da Acetona x Álcool alílico à 760 mmHg

X _{Acetona}	Temp.	Temp.	Temp.	Temp.
Lab.	Lab.	UNIFAC	UNIFAC Dortmund	UNIFAC Lyngby
0	96,89	96,53	96,53	96,53
0,1019	88,83	89,12	91,32	89,13
0,1412	86,91	86,53	89,06	86,47
0,1764	85,11	84,34	87,00	84,20
0,1924	84,30	83,39	86,05	83,20
0,3495	75,65	75,25	77,23	74,80
0,4462	71,54	71,19	72,58	70,71
0,4883	69,68	69,61	70,76	69,14
0,4938	69,83	69,41	70,53	68,94
0,5878	66,52	66,24	66,93	65,83
0,5943	65,32	66,04	66,70	65,63
0,6405	63,88	64,63	65,13	64,26
0,6768	62,53	63,58	63,97	63,25
0,7027	61,77	62,86	63,18	62,55
0,7476	59,70	61,66	61,88	61,39
0,8437	58,39	59,23	59,30	59,06
0,8602	57,99	58,83	58,88	58,68
0,9573	56,85	56,54	56,54	56,50
0,9588	56,65	56,51	56,51	56,46
1	56,05	55,56	55,56	55,56
Desvio Abs. Mínimo		0,07	0,14	0,19
Desvio Abs. Máximo		1,96	2,49	1,75
Desvio Abs. Médio		0,65	1,17	0,71

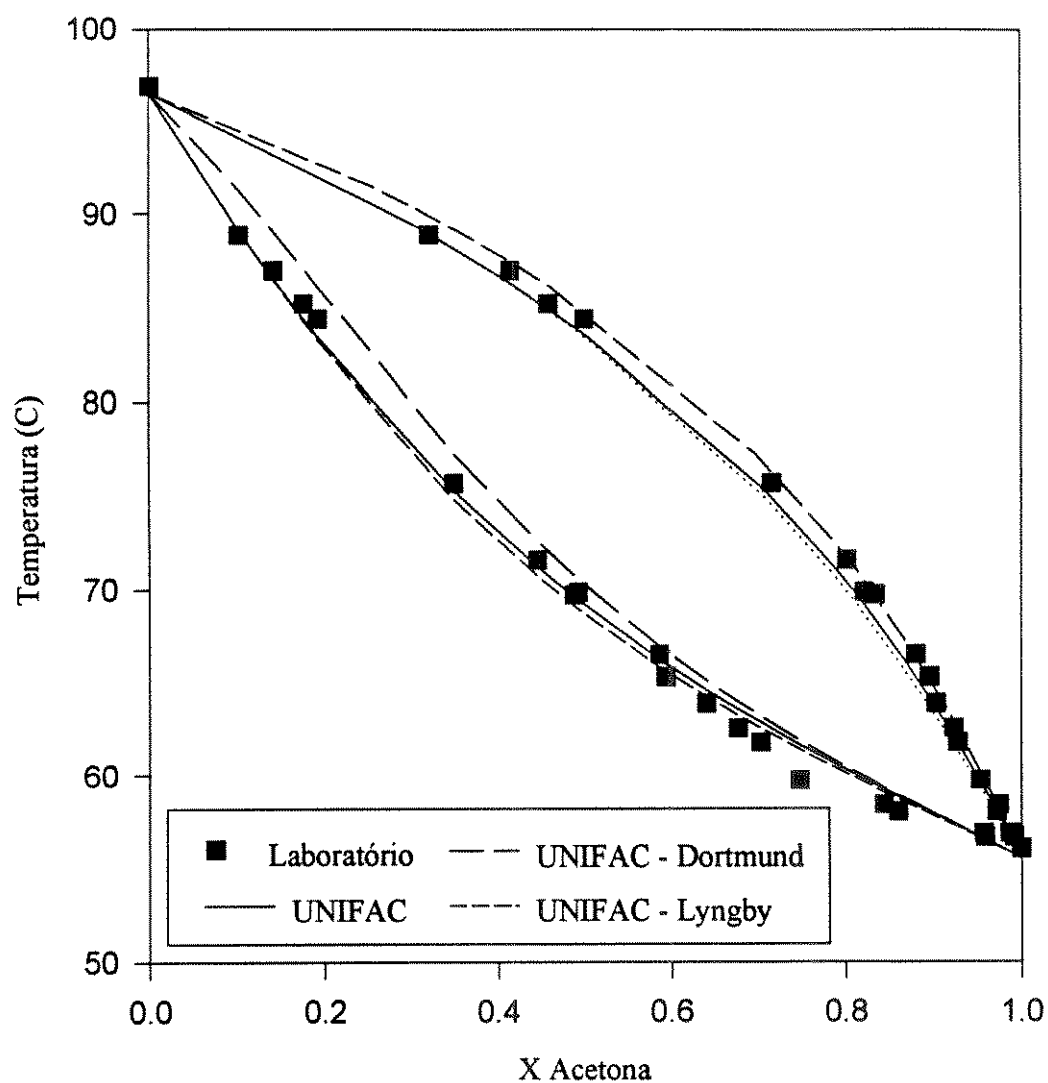


Figura V.10
Dados TXY de Acetona x Álcool alílico à 760 mmHg

Neste gráfico fica evidente a similaridade da representação dos diversos métodos UNIFAC comparados.

Os dados experimentais (Lab.) do binário Álcool Alílico x N-hexano na pressão de 375,12 mmHg são comparados com os valores preditos nas tabelas V.12 e V.13. Na primeira, são comparados dados de concentração do vapor e na segunda os valores de temperatura.

Tabela V.12
Dados XY do Álcool Alílico x N-hexano à 375,12 mmHg

X_{AA}	Y_{AA}	Y_{AA}	Y_{AA}	Y_{AA}
Lab.	Lab.	UNIFAC	UNIFAC Dortmund	UNIFAC Lyngby
0	0	0	0	0
0,0639	0,1243	0,1152	0,1496	0,1207
0,0816	0,1477	0,1238	0,1570	0,1303
0,3509	0,1552	0,1490	0,1699	0,1550
0,4722	0,155	0,1582	0,1671	0,1606
0,5999	0,1732	0,1781	0,1673	0,1747
0,6893	0,1888	0,2044	0,1737	0,1956
0,7644	0,2095	0,2430	0,1889	0,2288
0,7777	0,2189	0,2524	0,1933	0,2372
0,8238	0,2325	0,2949	0,2158	0,2767
0,9322	0,4386	0,5276	0,3955	0,5193
0,9426	0,4774	0,5715	0,4394	0,5671
0,9617	0,5974	0,6724	0,5515	0,6757
0,9681	0,6521	0,7135	0,6014	0,7192
0,9691	0,6594	0,7203	0,6099	0,7263
0,9692	0,6608	0,7210	0,6108	0,7271
0,9751	0,7104	0,7636	0,6654	0,7713
0,9785	0,7418	0,7902	0,7005	0,7985
0,9789	0,7505	0,7934	0,7048	0,8018
0,9803	0,7669	0,8049	0,7202	0,8133
0,9894	0,8644	0,8866	0,8338	0,8940
0,9917	0,9044	0,9094	0,8666	0,9159
0,9965	0,9536	0,9601	0,9407	0,9636
0,9994	0,9971	0,9930	0,9895	0,9936
1	1	1	1	1
Desvio Abs. Mín.		0,0032	0,0059	0,0002
Desvio Abs. Máx.		0,0941	0,0507	0,0897
Desvio Abs. Méd.		0,0386	0,0310	0,0378

Os desvios apresentados para a composição molar da fase vapor, são desvios absolutos em módulo entre os valores obtidos em laboratório e os valores preditos.

Na figura V.11 os dados experimentais e preditos de concentração do vapor são comparados graficamente. A comparação dos dados de temperatura é feita na figura V.12.

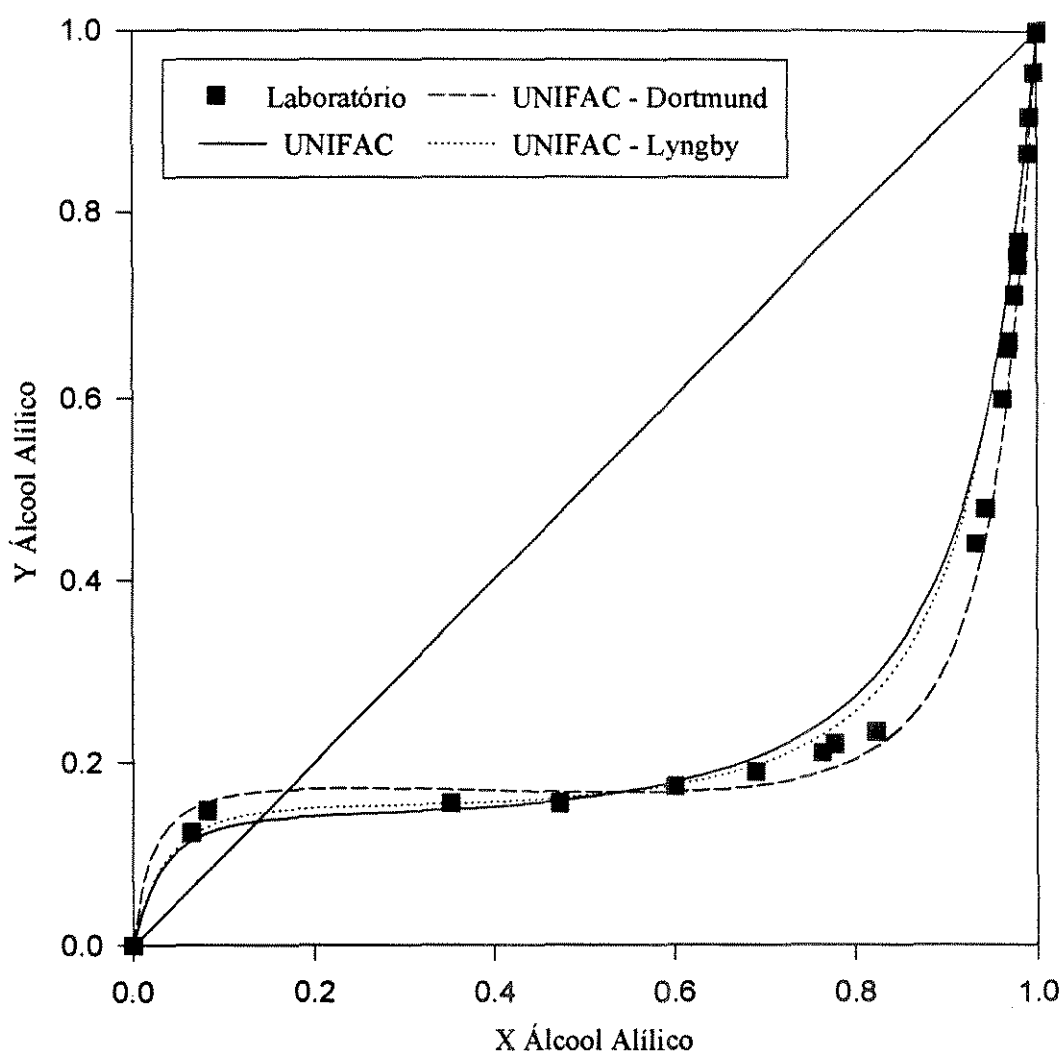


Figura V.11
Dados XY de Álcool Alílico x N-hexano à 375,12 mmHg

No caso desse binário o método de predição UNIFAC na sua modificação de Dortmund apresentou os melhores resultados, apesar de sua representação identificar uma tendência de formação de azeótropo heterogêneo, que não se verificou na prática experimental.

Tabela V.13
Dados TX do Álcool Alílico x N-hexano à 375,12 mmHg

X _{AA} Lab.	Temp. Lab.	Temp. UNIFAC	Temp. UNIFAC Dortmund	Temp. UNIFAC Lyngby
0	47,78	47,78	47,78	47,78
0,0639	45,49	45,45	44,14	45,39
0,0816	45,46	45,34	44,02	45,26
0,3509	45,45	45,48	43,85	45,27
0,4722	45,13	45,93	43,73	45,54
0,5999	46,56	47,17	43,76	46,44
0,6893	47,03	48,92	44,24	47,91
0,7644	49,43	51,43	45,47	50,22
0,7777	49,07	52,02	45,83	50,79
0,8238	50,68	54,52	47,60	53,31
0,9322	61,75	65,16	58,71	64,95
0,9426	64,24	66,76	60,81	66,71
0,9617	68,04	70,08	65,50	70,30
0,9681	69,5	71,33	67,34	71,61
0,9691	69,99	71,53	67,64	71,82
0,9692	70,08	71,55	67,67	71,84
0,9751	71,82	72,78	69,52	73,09
0,9785	72,53	73,52	70,65	73,83
0,9789	73,54	73,60	70,78	73,92
0,9803	73,56	73,91	71,26	74,23
0,9894	76,58	76,04	74,55	76,27
0,9917	77,15	76,60	75,42	76,80
0,9965	77,46	77,82	77,31	77,91
0,9994	79,09	78,58	78,49	78,59
1	78,73	78,74	78,73	78,74
Desvio Abs. Mínimo		0,00	0,00	0,00
Desvio Abs. Máximo		3,84	3,96	3,20
Desvio Abs. Médio		1,18	2,05	1,04

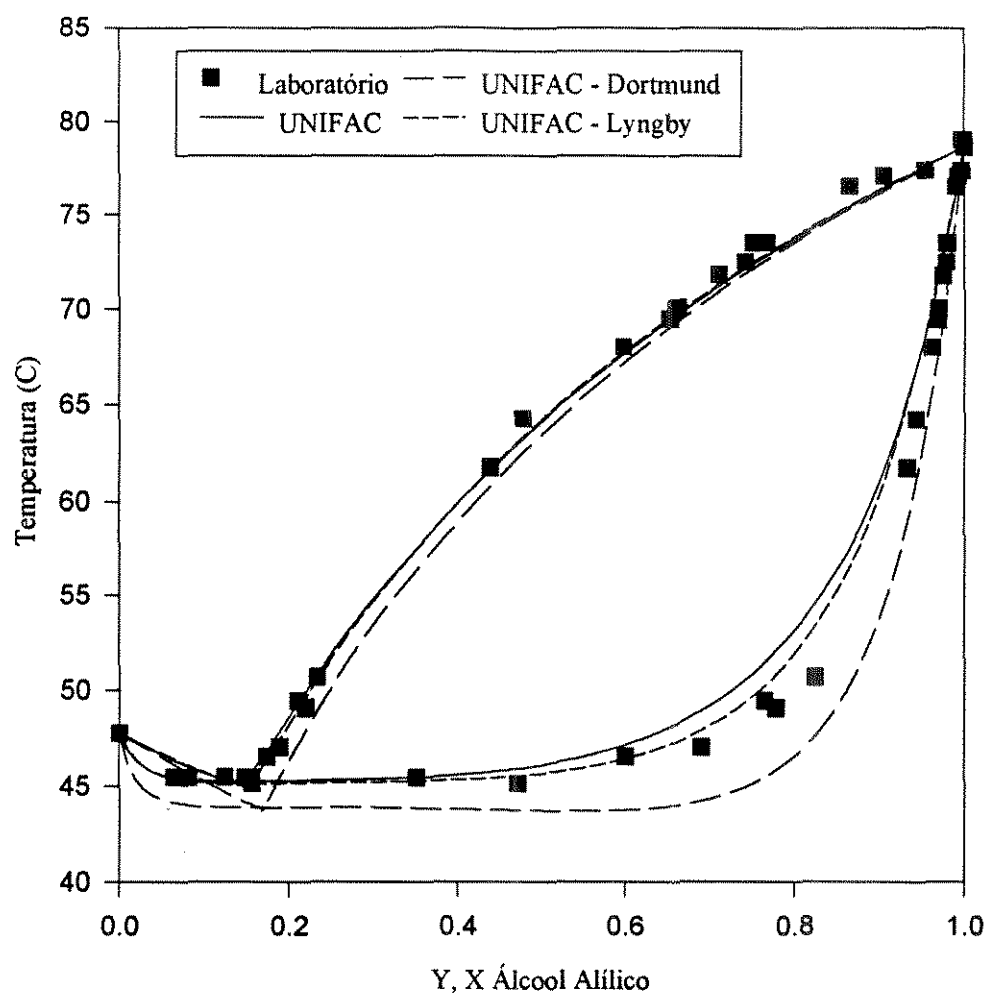


Figura V.12
Dados TXY de Álcool alílico N-hexano à 375,12 mmHg

Neste gráfico não é tão melhor a qualidade da representação dos dados experimentais pela modificação de Dortmund, e nenhum dos métodos representa perfeitamente a tendência da curva.

Parâmetros foram regredidos na tentativa de refinar os parâmetros que apresentaram os melhores resultados (Lyngby), mas as regressões realizadas utilizando o método de Nelder-Mead não conseguiram obter resultados melhores do que os parâmetros originais disponíveis na literatura.

V.3 PARÂMETROS UNIQUAC

Os dados experimentais foram comparados com os resultados obtidos pelo modelo UNIQUAC utilizando parâmetros estimados a partir de dados gerados usando o método UNIFAC original e a modificação de Dortmund, que, conseqüentemente, geraram dados com os mesmos desvios do UNIFAC e sua modificação.

Foram feitas também regressões para obter novos parâmetros utilizando os dados experimentais. Foram obtidos dois grupos de parâmetros, um com um par de parâmetros por binário, como no modelo original, e outro com dois pares de parâmetros, utilizando uma função linear com a temperatura no lugar do parâmetro original.

Chamando o parâmetro binário ($u_{ji} - u_{ii}$) da equação (3-15) como A_{ij} , e sendo $A_{ij} = a_{ij}T + b_{ij}$, temos dois pares de parâmetros, onde para o caso de um parâmetro temos $A_{ij} = b_{ij}$.

Na tabela V.14 são apresentados todos os parâmetros obtidos.

Tabela V.14
Parâmetros UNIQUAC regredidos

i	j	a_{ij}	a_{ji}	b_{ij}	b_{ji}
UNIQUAC com parâmetros vindos do método UNIFAC original					
álcool alílico	acetona	0,425	-0,3593	-65,0965	-13,8795
álcool alílico	acetonitrila	-0,111776	0,151677	-15,1607	-49,8210
álcool alílico	n-hexano	-0,1278	0,2582	-536,203	40,1102
UNIQUAC com parâmetros vindos do método UNIFAC Dortmund					
álcool alílico	acetona	2,814734	-4,249462	-859,4009	1262,912
álcool alílico	acetonitrila	-0,3900238	0,3571551	-80,50108	-82,62672
álcool alílico	n-hexano	0,4176698	-1,405800	-66,13986	-39,17777
UNIQUAC com 1 par de parâmetros (REG1) a partir de dados experimentais					
álcool alílico	acetona			282,4752	-563,3797
álcool alílico	acetonitrila			-172,1951	16,30715
álcool alílico	n-hexano			105,2442	-520,5978
UNIQUAC com 2 pares de parâmetros (REG2) a partir de dados experimentais					
álcool alílico	acetona	-0,726807	-6,213754	568,2275	-372,733
álcool alílico	acetonitrila	-0,455709	0,2914405	-16,80299	-82,62672
álcool alílico	n-hexano	0,4243017	1,150200	-67,34670	-808,9639

Na tabela V.15 é apresentada uma comparação dos desvios obtidos pelos diversos modelos e métodos para os dados experimentais da acetonitrila com o álcool alílico na pressão de 760 mmHg.

Tabela V.15
Desvios em y para Acetonitrila x Álcool alílico à 760 mmHg

Modelo	Desvio Abs. Mín.	Desvio Abs. Máx.	Desvio Abs. Méd.
UNIFAC	0,0008	0,0863	0,0367
UNIFAC Dortmund	0,0000	0,0181	0,0087
UNIFAC Lyngby	0,0061	0,0794	0,0335
UNIQUAC UNIFAC	0,0008	0,0862	0,0367
UNIQUAC Dortmund	0,0001	0,0180	0,0092
UNIQUAC REG1	0,0004	0,0131	0,0064
UNIQUAC REG2	0,0009	0,0114	0,0063

A tabela mostra a boa representação obtida pela modificação de Dortmund do método UNIFAC e da regressão dos parâmetros UNIQUAC. É importante notar que a introdução de mais um par de parâmetros no modelo UNIQUAC não se refletiu em melhora representativa, no caso dessa curva.

Na tabela V.16 é apresentada uma comparação dos desvios obtidos pelos diversos modelos e métodos para os dados experimentais da acetonitrila com o álcool alílico na pressão de 232,58 mmHg.

Tabela V.16
Desvios para Acetonitrila x Álcool alílico à 232,58 mmHg

Modelo	Desvio Abs. Mín.	Desvio Abs. Máx.	Desvio Abs. Méd.
UNIFAC	0,008	0,1031	0,0438
UNIFAC Dortmund	0,0002	0,0281	0,0086
UNIFAC Lyngby	0,0009	0,0897	0,0354
UNIQUAC UNIFAC	0,0079	0,1030	0,0437
UNIQUAC Dortmund	0,0002	0,0282	0,0085
UNIQUAC REG1	0,0009	0,0193	0,0066
UNIQUAC REG2	0,0003	0,0188	0,0065

A tabela mostra, mais uma vez, a boa representação obtida pela modificação de Dortmund do método UNIFAC e da regressão dos parâmetros UNIQUAC. É importante notar que a introdução de mais um par de parâmetros no modelo UNIQUAC não se refletiu em melhora representativa, também no caso dessa curva.

Na tabela V.17 é apresentada uma comparação dos desvios obtidos pelos diversos modelos e métodos para os dados experimentais da acetona com o álcool alílico na pressão de 760 mmHg.

Tabela V.17
Desvios para Acetona x Álcool alílico à 760 mmHg

Modelo	Desvio Abs. Mín.	Desvio Abs. Máx.	Desvio Abs. Méd.
UNIFAC	0,0020	0,0257	0,0122
UNIFAC Dortmund	0,0007	0,0610	0,0186
UNIFAC Lyngby	0,0012	0,0276	0,0134
UNIQUAC UNIFAC	0,0020	0,0257	0,0122
UNIQUAC Dortmund	0,0007	0,0611	0,0187
UNIQUAC REG1	0,0001	0,0356	0,0096
UNIQUAC REG2	0,0016	0,0936	0,0312

No caso desse binário os modelos preditivos apresentaram resultados semelhantes e a regressão do modelo UNIQUAC utilizando apenas um par de parâmetros apresentou o melhor resultado na representação dos dados experimentais, e o valor elevado do desvio da regressão com dois pares de parâmetros é causado pelo método de regressão.

Na tabela V.18 é apresentada uma comparação dos desvios obtidos pelos diversos modelos e métodos para os dados experimentais do álcool alílico com o n-hexano na pressão de 375,12 mmHg.

Tabela V.18
Desvios para Álcool Alílico x N-hexano à 375,12 mmHg

Modelo	Desvio Abs. Mín.	Desvio Abs. Máx.	Desvio Abs. Méd.
UNIFAC	0,0032	0,0941	0,0386
UNIFAC Dortmund	0,0059	0,0507	0,0310
UNIFAC Lyngby	0,0002	0,0897	0,0378
UNIQUAC UNIFAC	0,0009	0,0828	0,0317
UNIQUAC Dortmund	0,0059	0,0498	0,0312
UNIQUAC REG1	0,0005	0,0554	0,0180
UNIQUAC REG2	0,0011	0,0516	0,0209

No caso desse binário a modificação do método UNIFAC de Dortmund apresentou o melhor resultado entre os métodos preditivos e a regressão do modelo UNIQUAC utilizando apenas um par de parâmetros apresentou o melhor resultado na representação dos dados experimentais.

CAPÍTULO VI

TESTE NA SIMULAÇÃO DE UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO

Os parâmetros do modelo UNIQUAC, obtidos a partir da regressão dos dados experimentais, que melhor representaram esses dados, foram utilizados para a simulação de uma coluna de destilação com os compostos envolvidos mais a água.

A coluna utilizada no teste tem a função de recuperar o solvente da água proveniente das colunas de lavagem de produto e de refinado, a acetonitrila é retirada no topo no seu azeótropo com a água. Na situação da simulação o refluxo da coluna está reduzido para permitir a retirada do álcool alílico pelo fundo da coluna, evitando seu acúmulo no solvente.

Os dados utilizados para a comparação são dados reais práticos, obtidos a partir de um procedimento de coleta de dados operacionais, com análise das correntes por cromatografia e dados de processo do SDCD da planta.

Os parâmetros utilizados estão listados na tabela VI.1, sendo que os parâmetros dos binários não levantados no trabalho de tese foram obtidos com dados do DECHEMA.

Tabela VI.1
Parâmetros utilizados na simulação

i	j	a_{ij}	a_{ji}	b_{ij}	b_{ji}
álcool alílico	acetona	-0,726807	-6,213754	568,2275	-372,733
álcool alílico	acetonitrila	-0,455709	0,2914405	-16,80299	-82,62672
álcool alílico	água	1,65758	-1,4560	-673,177	430,58125
água	acetona	-1,6119	1,77045	602,279	-979,299
água	acetonitrila	-0,364288	0,5874571	-1,207340	-388,6940
acetona	acetonitrila	0,219664	0,211154	-165,858	4,27279

Os dados reais da coluna são apresentado na tabela VI.2.

Tabela VI.2
Dados operacionais da coluna simulada

Carga	Vazão Kg/h	Destilado Kg/h	939,3	Fundo	Vazão Kg/h
Acetona	73,05	Refluxo Kg/h	798,4	Acetona	0
Á. alílico	86,62	Pratos teóricos	28	Á. alílico	7,2
Água	4454,26	Prato de carga	5	Água	4271,65
Acetonitrila	604,27	Pressão topo (Kg/cm ²)	1,833	Acetonitrila	0,02
Temp. (C)	95,00	Pressão fundo(Kg/cm ²)	2,133	Temp. (C)	122,0

A simulação foi realizada no simulador de processo Aspen Plus, utilizando os dados de entrada obtidos do processo. O simulador utiliza o algoritmo “inside-out” e permite a inclusão dos parâmetros regredidos. A simulação foi realizada de uma plataforma PC 486, executando a interface gráfica, em rede com uma estação de trabalho IBM Risc 6000, onde é executado o programa de simulação. A convergência foi rápida, sempre inferior a 20 interações. A eficiência utilizada nos cálculos foi de 70 %.

Os resultados da simulação são apresentados na tabela VI.3, com os valores da composição de fundo e de topo da coluna, para demonstrar a qualidade dos resultados. Para efeito de comparação também são apresentados os resultados da simulação utilizando os parâmetros obtidos a partir do método UNIFAC original e da modificação de Dortmund. Os resultados demonstram a superioridade da predição da modificação de Dortmund do UNIFAC.

Tabela VI.3
Resultados da simulação

Vazão de fundo	Real	UNIQUEAC	UNIFAC	Dortmund
Acetona Kg/h	0	0	0	0
Á. alílico Kg/h	7,2	6,958	21,688	6,935
Água Kg/h	4271,65	4271,93	4256,78	4271,94
Acetonitrila Kg/h	0,02	0,0159	0,4285	0,0162
Temp. (°C)	122,0	121,57	121,16	121,57
Vazão de topo	Real	UNIQUEAC	UNIFAC	Dortmund
Acetona Kg/h	73,05	73,05	73,05	73,05
Á. alílico Kg/h	79,42	79,66	64,93	79,69
Água Kg/h	182,61	182,33	197,47	182,31
Acetonitrila Kg/h	604,25	604,25	603,84	604,25
Temp. (°C)	93,0	92,80	91,77	92,74

Os resultados da simulação demonstram a capacidade do modelo UNIQUEAC, com os parâmetros regredidos de representar o equilíbrio envolvendo os compostos levantados.

As condições de operação dessa coluna fazem com que a pressão e a temperatura sejam mais elevadas que aquela encontrada nas colunas de destilação extrativa, para as quais os dados foram levantados, entre 40 e 80 °C. Portanto os dados apresentaram bons resultados mesmo para uma situação de extrapolação.

CAPÍTULO VII

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

VII.1 CONCLUSÕES

Foram determinadas experimentalmente curvas de equilíbrio isobáricas na faixa de temperatura de interesse para a simulação das colunas da planta de produção de isopreno, onde o solvente acetonitrila está presente.

Os sistemas estudados foram os binários envolvendo o álcool alílico com acetonitrila (760 e 232,58 mmHg), acetona (760 mmHg) e n-hexano (375,12 mmHg), sendo levantadas no total 4 curvas experimentais.

O aparato experimental, centrado no ebuliômetro “Fischer”, foi modificado para permitir a coleta de dados de qualidade, certificados pelo teste de consistência termodinâmica que deu resultado positivo em todos os casos. As modificações realizadas reduziram possibilidades de vazamentos, permitindo um melhor controle da pressão do sistema e em conjunto com a compra de um medidor mais preciso para a temperatura, e de termômetros certificados, permitiu a determinação de dados com alto grau de precisão.

A comparação dos dados experimentais com a predição realizada pelo método UNIFAC e suas modificações, demonstrou uma maior qualidade da predição da modificação de Dortmund, provavelmente devido a dependência dos parâmetros com a temperatura e a utilização de ampla e atualizada base de dados para a obtenção dos seus parâmetros.

No teste de simulação de uma coluna de destilação do processo de produção de isopreno, os parâmetros do modelo UNIQUAC obtidos a partir dos dados experimentais representaram bem o sistema quaternário envolvido, quando comparados seus resultados com dados reais da planta, o que recomenda a utilização destes parâmetros em cálculos envolvendo o processo como um todo, respeitados os limites de validade dos parâmetros.

Os bons resultados obtidos pela predição da modificação de Dortmund do método UNIFAC, recomendam a sua utilização na predição dos demais binários envolvidos na simulação do processo, quando dados experimentais não estiverem disponíveis.

VII.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Modificações adicionais do ebulliômetro para proporcionar uma maior capacidade de mistura das correntes de vapor e de líquido do sistema em estudo, e para eliminar possibilidades de vazamentos.
- Obtenção de dados de equilíbrio do álcool alílico com hidrocarbonetos insaturados que permitam a representação de todos os compostos de interesse pelo método UNIFAC, de modo a completar a matriz dos parâmetros energéticos envolvendo os sub-grupos C=C e OH em álcoois insaturados com outros grupos funcionais.

BIBLIOGRAFIA

ABBOTT, M.M., VAN HESS, H.C. Classical Thermodynamics of Nonelectrolyte Solutions. MacGraw-Hill, New York, 1982.

ABRAMS, D.S., PRAUSNITZ, J.M. Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures. A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly and Completely Miscible Systems. *AIChE Journal*, v. 21, p. 116, 1975.

AL-SAHHAH, T.A. Prediction of the Solubility of Hydrocarbons in Water Using UNIFAC. *J. Environ.Sci.Health*, v. A24, p. 49, 1989.

AMBROSE, D., SPRAKE, C.H.S. Thermodynamic Properties of Organic Oxygen Compounds XXV. Vapor Pressures and Normal Boiling Temperatures of Aliphatic Alcohols. *J.Chem.Thermodynamics*, v. 2, p. 631, 1970.

AMBROSE, D., SPRAKE, C.H.S., TOWNSEND, R. . Thermodynamic Properties of Organic Oxygen Compounds XXXIII Vapor Pressure of Acetone. *J.Chem. Thermodynamics*, v. 6, p. 693, 1974.

ANDERKO, A., MALANOWSKI, S. Modelling Phase Equilibria, Thermodynamic Background and Practical Tools. John Wiley & Sons, New York, 1992.

BISHNOI, P.R., SAEGER, R.B. A Modified "Inside-Out" Algorithm for Simulation of Multistage Multicomponent Separation Processes Using the UNIFAC Group-Contribution Method. *Can.J.Chem.Eng.*, v. 64, p. 759, 1986.

BLACK, C. Multicomponent Vapor-Liquid Equilibria from Binary Data. *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 51, p. 211, 1959.

BONDI, A. Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses. John Wiley & Sons, New York, 1968.

BRITT, H. I., LUECKE, R. H. The Estimation of Parameters in Nonlinear, Implicit Models. *Technometrics*, v. 15, p. 233, 1973.

BYK, S.Sh., FOMINA, V.I., VLASOVA, V.I., MOISEEVA, T.P. Liquid-vapor equilibrium in allyl alcohol-acetone and allyl alcohol-acetaldehyde systems. *Zh. Prikl. Khim. (Leningrad)*, v. 49(3), p. 662, 1976.

CARNEIRO, W.L., CASTRO, L.A.F., BESSA, I.G., NEVES, S.B. Modelagem e Simulação de uma Planta Petroquímica para Produção de Isopreno. *Anais do*

CORI, LAURA, DE MICHELI, SILVIO, DELOGU, PIETRO. Purification of acetonitrile from allyl alcohol by distillation. *Chim. Ind. (Milan)*, v. 64(1), p. 3, 1982.

DANCIU, EMIL. Liquid-vapor equilibrium. V. Binary systems acetone-allyl alcohol and propene oxide-allyl alcohol under isobaric conditions. *Rev. Chim. (Bucharest)*, v. 22(2), p. 81, 1971.

DANILCHENKO, I.D., EGORENKO, G.A., RYABENKO, E.A., LAVRENOVA, A.S., BOGOMOLOV, V.I. Equilibrium data for calculating distillation of acetonitrile. *Tr. VNII Khim. Reaktivov i Osobo Chist. Khim. Veshchestv*, v. 47, p. 40, 1985.

DANILCHENKO, I.D., ROZHENKO, I.N., RYABENKO, E.A., EGORENKO, G.A. Estimate of the activity coefficients of the acetonitrile-allyl alcohol system and optimization of the conditions for its separation. *Tr. IREA*, v. 48, p. 48, 1986.

DEMING, W.E. *Statistical Adjustment of Data*. John Wiley & Sons, New York, 1943.

FISCHER, K., GMEHLING, J. Further Development, Status and Results for the Prediction of Vapor-Liquid Equilibria and Gas Solubilities. *Fluid Phase Equilibria*

FREDENSLUND, A., JONES, R.L., PRAUSNITZ, J.M. Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures. *AIChE Journal*, v. 21, p. 1086, 1975.

FREDENSLUND, A., GMEHLING, J., RASMUSSEN, P. *Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC*. Elsevier, Amsterdam, 1977.

FREDENSLUND, A., YAIR, O.B. Extension of the UNIFAC Group-Contribution Method for the Prediction of Pure-Component Vapor Pressures. *Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev.*, v. 22, p. 433, 1983.

FREDENSLUND, A. UNIFAC and Related Group-Contribution Models for Phase Equilibria. *Fluid Phase Equilibria*, v. 52, p. 135, 1989.

GANI, R., TZOUVARAS, N., RASMUSSEN, P., FREDENSLUND, A. Prediction of Gas Solubilities and Vapor-Liquid Equilibria by Group Contribution. *Fluid Phase Equilibria*, v. 47, p. 133, 1989.

GILBURD, M.M., POLITANSKAYA, T.I., YURKEVICH, B.P. Liquid-vapor phase equilibrium in ethyl acetate-acetone, acetone-allyl alcohol, ethyl acetate-

acetic acid systems at a decreased pressure. Zh. Prikl. Khim. (Leningrad), v. 54(5), p. 1148, 1981.

GMEHLING, J., ONKEN, U., RAREY-NIES, J.R. DECHEMA Vapor-liquid Equilibrium Data Collection. Chemistry Data Series.

GMEHLING, J., RASMUSSEN, P., FREDENSLUND, A. Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. 2. Revision and Extension. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., v. 21, p. 118, 1982.

GMEHLING, J., WEIDLICH, U. A Modified UNIFAC Model. 1. Prediction of VLE, h^E , and γ^∞ . Ind. Eng. Chem. Res., v. 26, p. 1372, 1987.

GMEHLING, J., WEIDLICH, U. A Modified UNIFAC Model. 2. Present Parameter Matrix and Results for Different Thermodynamic Properties. Ind. Eng. Chem. Res., v. 32, p. 178, 1993.

GMEHLING, J. From UNIFAC to Modified UNIFAC to PSRK with the Help of DDB. Fluid Phase Equilibria, v. 107, p.1, 1995.

GUGGENHEIM, E.A. Mixtures. Clarendon Press, Oxford, 1952.

GUPTE, P. A., RASMUSSEN, P., FREDENSLUND, A. A New Group-Contribution Equation of State for Vapor-Liquid Equilibria. Ind. Eng. Chem. Fundam., v. 25, p. 636, 1986.

HANSEN, H.K., FREDENSLUND, A., RASMUSSEN, P., SCHILLER, M., GMEHLING, J. Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. 5. Revision and Extension. Ind. Eng. Chem. Res., v. 30, n. 10, p. 2352, 1991.

HÁLA, E., PICK, J., FRIED, V., VILÍM, O. Vapour-Liquid Equilibrium. Pergamon Press, Oxford, 1967.

HAYDEN, J.G., O'CONNELL, J.P.A. Generalized Method for Predicting Second Virial Coefficients. Ind.Eng.Chem.Proc.Des.Dev., v. 14, p. 209, 1975.

HURON, M.J., VIDAL, J. New Mixing Rules in Simple Equations of State for Representing Vapour-Liquid Equilibria of Strongly Non-Ideal Mixtures. Fluid Phase Equilibria, v. 3, p. 255, 1979.

LARSEN, B.L., RASMUSSEN, P., FREDENSLUND, A. A Modified UNIFAC Group-Contribution Model for Prediction of Phase Equilibria and Heats of Mixing. Ind.Eng.Chem.Res., v. 26, p. 2274, 1987.

LEWIS, G.N., RANDALL, M. Thermodynamic Treatment of Concentrated Solutions and Applications to Thallium Amalgams. J.Am.Chem.Soc., v. 43, p.233, 1921.

MACEDO, E. A., WEIDLICH, U., GMEHLING, J., RASMUSSEN, P. Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. Revision and Extension 3. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, v. 22, p. 676, 1983.

MAGNUSSEN, T., RASMUSSEN, P., FREDENSLUND, A. UNIFAC Parameter Table for Prediction of Liquid-liquid Equilibria. *IEC Proc. Des. Dev.*, v. 20, p. 331, 1981.

MATHIAS, P.M., COPEMAN, T.W. Extension of the Peng-Robinson Equation of State to Polar Fluids and Fluid Mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, v.13, p. 91, 1983.

NELDER, J.A., MEAD, R. A simplex method for function minimization. *Computer Journal*, v. 7, p. 308, 1965.

NOVÁK, J., ROTH, M. Utilization of the Solution-of-Groups Concept in Gas-Liquid Chromatography. *Journal of Chromatography*, v. 258, p. 23, 1983.

OISHI, T., PRAUSNITZ, J.M. Estimation of Solvent Activities in Polymer Solutions Using a G.C. Method. *IEC Process Des.Dev.* v. 17, p. 333, 1978.

ORBEY, H., SANDLER, S.I. Reformulation of Wong-Sandler Mixing Rule for Cubic Equations of State. *AIChE Journal*, v. 41, p. 683, 1995.

PRAUSNITZ, J.M., JONES, R.L., FREDENSLUND, A. Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures. *AIChE Journal*, v. 21, p. 1086, 1975.

PRAUSNITZ, J.M., LICHTENTHALER, R.N., GOMES DE AZEVEDO, E. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria* (2nd edition), Prentice-Hall, 1986.

PRICE, G.J. Prediction of Retention in Gas-Liquid Chromatography Using the UNIFAC Group Contribution Method. III. Recent Developments in UNIFAC. *Journal of Chromatography*, v. 586, p. 297, 1991.

REDLICH, O., KISTER, A.T. Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions. *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 40, p. 345, 1948.

RENON, H., PRAUSNITZ, J.M. Local Composition in Thermodynamics Excess Functions for Liquid Mixtures. *AIChE Journal*, v. 14, p.135, 1968.

SANDER, B., FREDENSLUND, A., RASMUSSEN, P. Calculation of Vapour-liquid Equilibria in Mixed Solvent / Salt Systems Using an Extended UNIQUAC Equation. *Chem Eng. Sci.*, v. 41 p. 1171, 1986.

SANDLER, S.I., WU, H.S. Use of ab Initio Quantum Mechanics Calculations in Group-Contribution Methods. 1. Theory and the Basis for Group Identifications. *Ind.Eng.Chem.Res.*, v. 30, p. 881, 1991.

SKJOLD-JØRGENSEN, S., KOLBE, B., GMEHLING, J., RASMUSSEN, P. Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. Revision and Extension. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, v. 18, p. 714, 1979.

SOAVE, G. Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State. *Chem.Eng.Sci.*, v. 27, p. 1197, 1972.

TASSIOS, D., VOUTSAS, E.C., SPILIOTIS, N., KALOSPIROS, N.S. Prediction of Vapor-Liquid Equilibria at Low and High Pressures Using UNIFAC Based Models. *Ind.Eng.Chem.Res.*, v. 34, p. 681, 1995.

TIEGS, D., RASMUSSEN, P., GMEHLING, J., FREDENSLUND, A. Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. 4. Revision and Extension. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 26, p. 159, 1987.

TORRES-MARCHAL, C., CANTALINO, A.L. Industrial Applications of UNIFAC. *Fluid Phase Equilibria*, v. 29, p. 69, 1986.

VAN HESS, H.C. *Classical Thermodynamics of Nonelectrolyte Solutions*. Pergamon Press, Oxford, 1964.

VAN HESS, H.C., BYER, S.M., GIBBS, R.E. Vapor-Liquid Equilibrium: Part I. An Appraisal of Data Reduction Methods. *AIChE Journal*, v. 19, p. 238, 1973.

WILSON, G.M. Vapor-Liquid Equilibrium. XI - A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing. *J.Am.Chem.Soc.*, v. 86, p. 127, 1964.

WOHL, K. Thermodynamic Evaluation of Binary and Ternary Liquid Systems. *Trans. AIChE*, v. 42, p. 215, 1946.

WONG, D.S.H., SANDLER, S.I. A Theoretically Correct Mixing Rule for Cubic Equations of State. *AIChE Journal*, v.38, p.671, 1992.

APÊNDICE A

Os dados apresentados no DECHEMA para o binário Ciclo-hexano x N-heptano (Black, 1959), obtido à pressão de 760 mmHg, utilizado como teste da aparelhagem experimental:

Tabela A.1
(Dados de Black para o Ciclohexano x Nheptano)

X_{CC6}	Y_{CC6}	Temp.(K)	Δy
0	0	371.57	
0.01	0.017	371.33	-0.0011
0.05	0.081	370.37	-0.0044
0.1	0.158	369.21	-0.0037
0.2	0.296	367.01	-0.0035
0.3	0.419	364.96	-0.0042
0.4	0.528	363.04	-0.0055
0.5	0.625	361.25	-0.006
0.6	0.713	359.59	-0.0048
0.7	0.793	358.02	-0.0036
0.8	0.866	356.56	-0.0033
0.9	0.935	355.19	-0.0019
0.95	0.968	354.53	-0.0009
0.99	0.994	354.02	0.0002
1	1	353.89	
Desvio medio absoluto			0.0033

Na última coluna são apresentados os desvios das medidas com os valores estimados pelo programa de consistência termodinâmica TCT

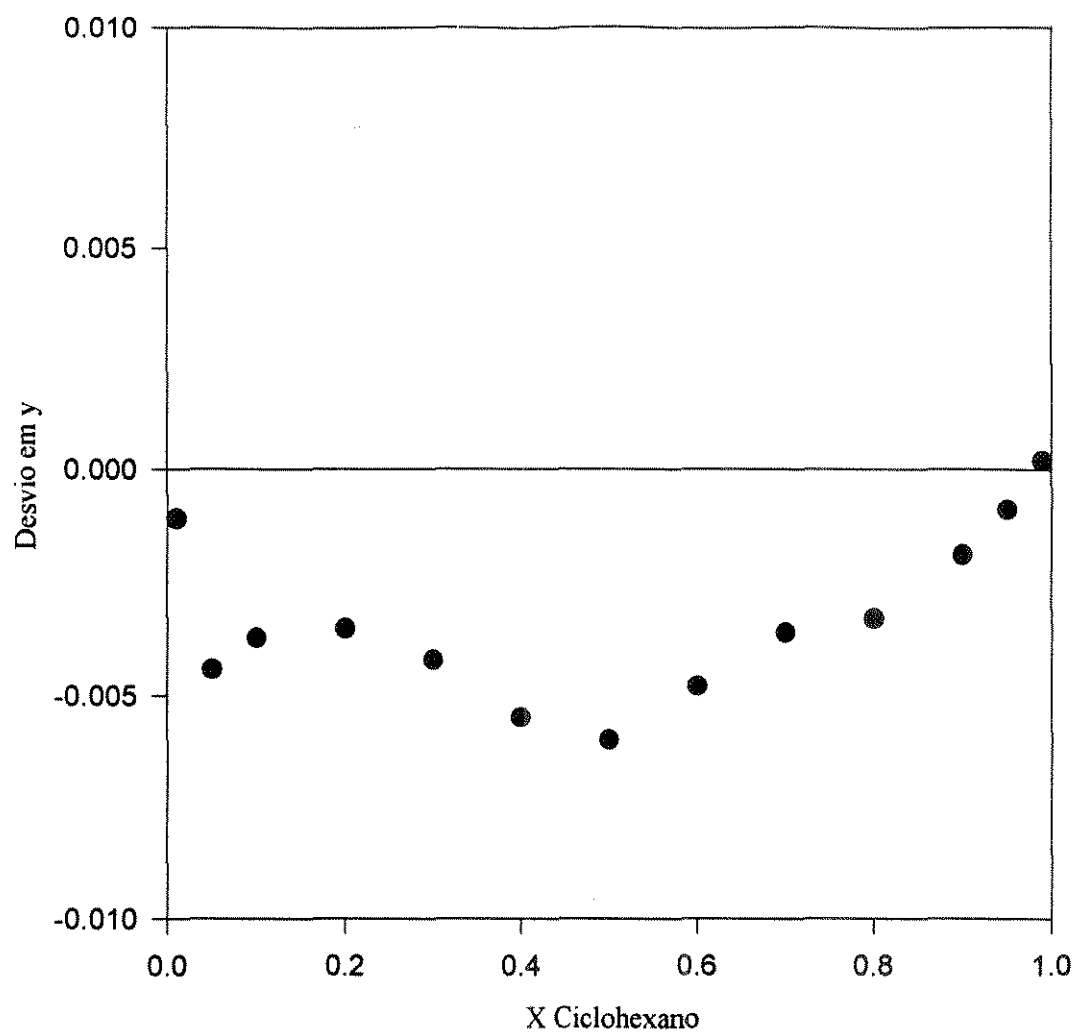


Figura A.1
(Espalhamento dos desvios em y do Ciclohexano x Nheptano)

APÊNDICE B

As propriedades dos componentes puros utilizadas pelo programa de consistência termodinâmica são apresentados abaixo:

Tabela B.1
(Propriedades dos componentes puros)

Propriedade	Ciclo-hexano	NHeptano	Acetonitrila	Álcool Alílico	Acetona
Temperatura Crítica (K)	553.5	540.3	545.5	543.0	508.2
Pressão Crítica (atm)	40.17	27.04	47.67	55.46	46.39
Raio de Giração (Å)	3.561	4.267	1.841	2.577	2.746
Parâmetro de Associação	0	0	1.65	1.40	0.90
Momento Dipolar (Debye)	0.3	0	3.5	1.4	2.88
Z Crítico	0.273	0.263	0.184	0.258	0.233
Cte. de Antoine (A)	6.85146	6.89386	16.49188	21.00797	16.39994
Cte. de Antoine (B)	1206.47	1264.37	3132.031	5438.562	2792.197
Cte. de Antoine (C)	223.136	216.64	-37.3473	8.316872	-43.3241
Parâmetro de solvatação			1.55		1.0

Dados obtidos do banco DIPPR do Aspen Plus e de Fredenslund (1977).

APÊNDICE C

As composições das fases líquidas e vapor contém incertezas na análise oriunda do cromatógrafo (x^c). Assim sendo:

$$x_1 = x_1(t, P, x^c) \quad (\text{A-1})$$

$$y_1 = y_1(t, P, y^c) \quad (\text{A-2})$$

Logo o erro experimental é dado por:

$$\Delta x_1 = \left(\frac{\partial x_1}{\partial t} \right) \Delta t + \left(\frac{\partial x_1}{\partial P} \right) \Delta P + \left(\frac{\partial x_1}{\partial x^c} \right) \Delta x^c \quad (\text{A-3})$$

onde o desvio do cromatógrafo x^c é igual a 0.0005.

A derivada de x_1 em relação a t é calculada a partir das curvas de T - x_1 para o sistema ciclohexano-nheptano. Considerando um valor médio de -0.0895.

A derivada de x_1 em relação a P é nula, pois os dados obtidos são isobáricos.

O valor para Δt é considerado como sendo igual a metade da menor divisão da escala do termômetro certificado utilizado para a calibração do sensor de temperatura, ou seja, 0.05°C .

A derivada parcial de x_1 em relação a composição obtida pelo cromatógrafo, foi obtida fazendo-se um levantamento das diferenças entre as concentrações obtidas do cromatógrafo para os grupos de 4 amostras da fase líquida (ou vapor) em cada ponto experimental em relação à média das concentrações. Foi obtido o valor de 12.1. Logo:

$$\Delta x_1 = (0.0895) 0.05 + 12.1 \times 0.0005 \quad (\text{A-4})$$

$$\Delta x_1 = 0.010525 \cong 0.01 \quad (\text{A-5})$$

APÊNDICE D

Os dados dos métodos cromatográficos utilizados no trabalho de determinação experimental, juntamente com as especificações dos equipamentos são apresentados nas tabelas abaixo.

Tabela D.1
(Parâmetros dos métodos cromatográficos dos diversos binários)

		Ciclohexano	Á. Alílico	Á. Alílico	Á. Alílico
Parâmetro	Unidade	Nheptano	ACN	Acetona	Nhexano
Pressão do Ar	Kg/cm ²	0.58	0.6	0.58	0.58
Pressão de H ₂	Kg/cm ²	0.8	0.75	0.75	0.8
Ar de linha	bar	2.6	1.8	1.8	2.6
H ₂ de linha	bar	1.8	1.8	2.0	1.8
N ₂ de linha	bar	0.8	0	1.0	0.8
Vazão do Split	ml/s	0.87	2.08	2.22	0.87
T detector	°C	200	200	200	200
T inicial	°C	50	100	80	50
T final	°C	70	120	120	70
Rampa	°C/min	5	3	10	5

Cromatógrafo:

SHIMADZU CGS 14A

Coluna capilar CARBOWAX de 0.2 ml com 25 metros.

Ebuliômetro:

FISCHER VAPOUR-LIQUID-EQUILIBRIUM APPARATUS MODEL 602

Volume de 100 ml, para pressões de 2.5 mbar à 4 bar e temperatura máxima de 250 °C.

Medidor de temperatura:

S1228 SYSTEMTEKNIK TEMPERATURE METER

Resolução de 0.001 °C, para faixa de -120 °C à 120 °C, corrente de 0.6 mA.

Sensor Pt 100 DIN classe A, de SS 316, com diâmetro de 4 mm e comprimento de 300 mm.

A pureza dos compostos utilizados nas determinações experimentais foi sempre superior a 99.95%.

APÊNDICE E

Dados para o binário álcool alílico x acetona (Danciu, 1971), obtido à pressão de 760 mmHg:

Tabela E.1
(Dados de Danciu para o Álcool alílico x Acetona)

X_{Acet}	Y_{Acet}	Temp.(K)	Δy
0.0000	0.0000	370.05	
0.0370	0.1190	367.63	6.6000e-3
0.0860	0.2500	364.35	0.0201
0.1470	0.3950	360.53	0.0205
0.2090	0.5120	356.88	0.0189
0.2630	0.5910	353.96	0.0197
0.3260	0.6680	350.95	0.0173
0.3990	0.7370	347.7	0.0169
0.4720	0.7920	344.89	0.0161
0.5510	0.8440	341.91	0.0113
0.5950	0.8690	340.33	8.5000e-3
0.7040	0.9150	336.93	7.1000e-3
0.8190	0.9580	333.71	0.0000
0.9530	0.9900	330.48	3.0000e-4
1.0000	1.0000	329.3	
Desvio medio absoluto			0.0126

Na última coluna são apresentados os desvios das medidas com os valores estimados pelo programa de consistência termodinâmica TCT.

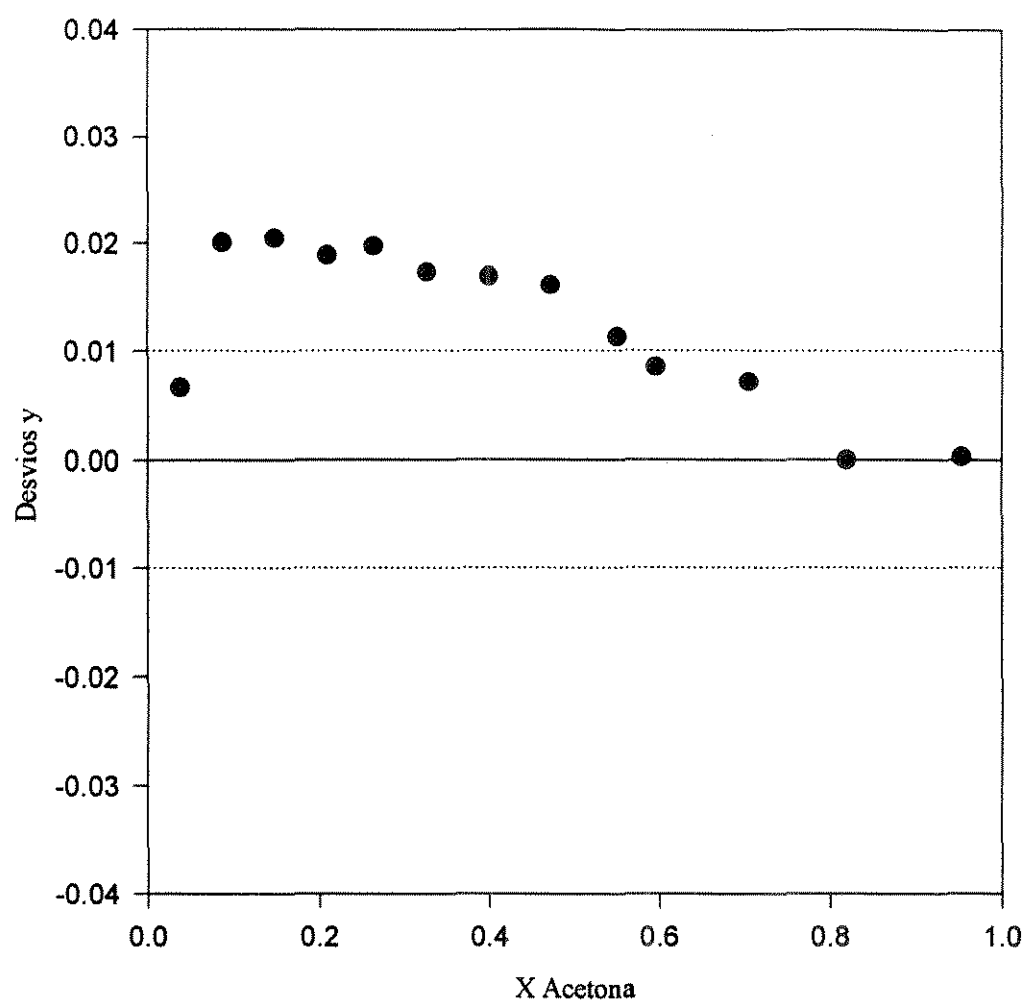


Figura E.1
(Espalhamento dos desvios em y do Álcool alílico x Acetona)

Dados para o binário álcool alílico x acetona (Byk, 1976), obtido à pressão de 760 mmHg:

Tabela E.2
(Dados de Byk para o Álcool alílico x Acetona)

X_{Acet}	Y_{Acet}	Temp.(K)	Δy
0.0000	0.0000	369.75	
0.0890	0.2160	366	0.0131
0.2200	0.4950	358.65	0.0218
0.4100	0.6900	348.4	0.0770
0.4950	0.7750	344.65	0.0582
0.6340	0.8750	339.45	0.0294
0.7350	0.9160	335.9	0.0227
0.9160	0.9710	331.67	0.0124
1.0000	1.0000	329.65	
Desvio medio absoluto			0.0335

Na última coluna são apresentados os desvios das medidas com os valores estimados pelo programa de consistência termodinâmica TCT.

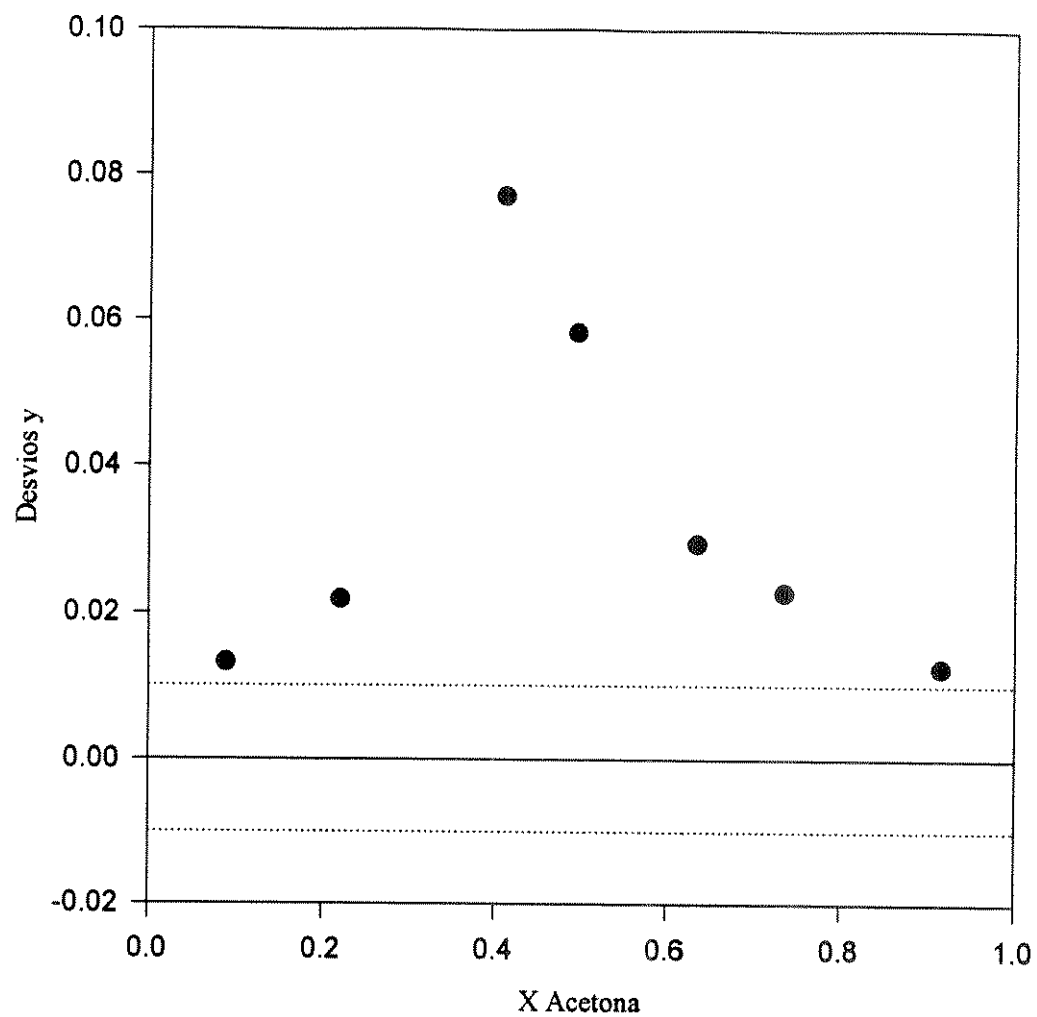


Figura E.2
(Espalhamento dos desvios em y do Álcool alílico x Acetona)

Dados para o binário álcool alílico x acetona (Gilburd, 1981), obtido à pressão de 400 mmHg:

Tabela E.3
(Dados de Gilburd para o Álcool alílico x Acetona)

X_{Acet}	Y_{Acet}	Temp.(K)	Δy
0.0000	0.0000	354.05	
0.0132	0.0726	352.65	4.0000e-4
0.0306	0.1529	350.53	3.0000e-4
0.0463	0.2172	349.25	-4.0000e-3
0.1099	0.4180	344.45	-0.0243
0.1317	0.4706	343.65	-0.0307
0.2089	0.6154	338.55	-0.0329
0.2912	0.7203	334.05	-0.0239
0.3882	0.7964	329.15	-4.0000e-3
0.5041	0.8591	324.65	5.4000e-3
0.7596	0.9477	317.35	4.0000e-4
0.8601	0.9687	315.05	4.1000e-3
0.9176	0.9805	313.75	5.2000e-3
0.9409	0.9859	313.3	4.4000e-3
0.9681	0.9918	312.8	3.4000e-3
1.0000	1.0000	312.44	
Desvio medio absoluto			0.0687

Na última coluna são apresentados os desvios das medidas com os valores estimados pelo programa de consistência termodinâmica TCT.

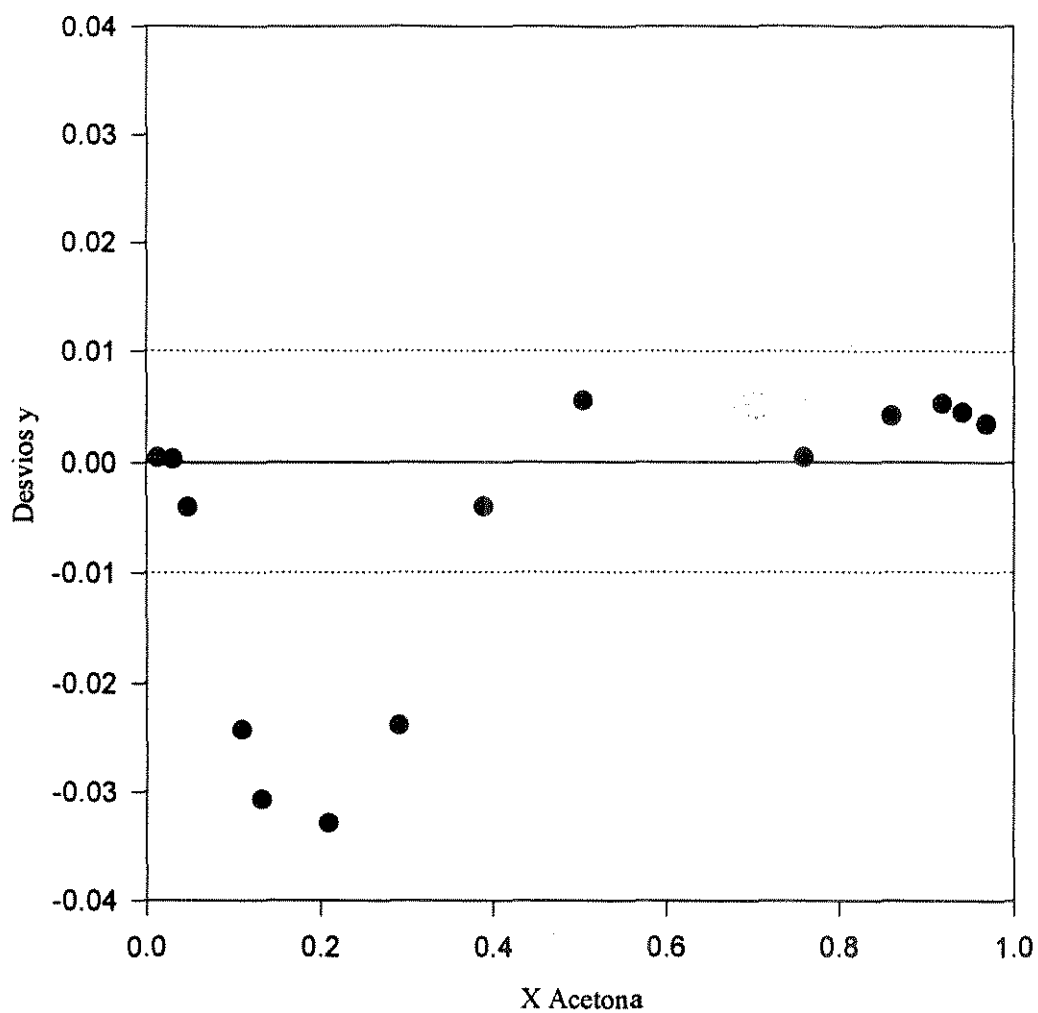


Figura E.3
(Espalhamento dos desvios em y do Álcool alílico x Acetona)